# UNTERSUCHUNGEN ATOMARER RYDBERGZUSTÄNDE DURCH LINIENPROFILANALYSE VON SUMMENFREQUENZ-ERZEUGUNGSSPEKTREN

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Düsseldorf

vorgelegt von
Alfred Schnitzer
aus Mannheim

Düsseldorf 1985

# UNTERSUCHUNGEN ATOMARER RYDBERGZUSTÄNDE DURCH LINIENPROFIL-ANALYSE VON SUMMENFREQUENZ-ERZEUGUNGSSPEKTREN

Inaugural - Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Düsseldorf

vorgelegt von
Alfred Schnitzer
aus Mannheim

Düsseldorf 1985

1. Berichterstatter: Prof. Dr. W. Behmenburg
2. Berichterstatter: Prof. Dr. D. Schmid

Tag der mündlichen Prüfung: 7. Februar 1985

Inhaltsverzeichnis


Seite

1. Einleitung ..... 1
2. Linienprofile bei der Summenfrequenzerzeugung (SFG) ... 8
2.1 Monochromatische Anregung ..... 9
2.1.1 Suszeptibilität dritter Ordnung ..... 10
2.1.2 Reabsorption und Phasenfehlanpassung ..... 13
2.1.3 SFG-Profil ..... 18
2.2 Breitbandige Anregung ..... 19
3. Bestimmungsmethode für Dipolübergangsmomente ..... 22
3.1 Dipolmomentprodukte aus den Linienflügeln ..... 22
3.2 Oszillatorenstärken aus dem Linienkern ..... 24
3.2.1 Auswertverfahren ..... 24
3.2.2 Genauigkeit der Methode ..... 25
4. Experimentelle Methoden ..... 33
4.1 Gesamtaufbau ..... 34
4.2 Lasersystem ..... 34
4.3 Cadmiumdampfzelle ..... 36
4.4 Nachweiskette ..... 39
4.5 Mikroprozessorsystem ..... 40
4.6 Kalibrierung der Laserwellenlängen ..... 41
4.7 Justierung des Strahlengangs ..... 43
5. Ergebnisse für die Cadmium Hauptserie ..... 45
5.1 SFG-Profile in optisch dünner Schicht ..... 45
5.1.1 Test der SFG-Theorie ..... 45
5.1.2 Dipolmomentprodukte ..... 50
5.2 SFG-Profile in optisch dicker Schicht ..... 53
5.2.1 Test der SFG-Theorie ..... 54
5.2.2 Oszillatorenstärken ..... 60
5.2.3 Fehlerdiskussion ..... 61
6. Zusammenfassung ..... 64
Literaturverzeichnis ..... 69
Anhang A: Zur Bestimmung von Dipolmomentprodukten ..... 72
Anhang B: SFG-Profilberechnungen in optisch dicker Schicht ..... 77
Geräteliste ..... 81
Danksagung ..... 83
Lebenslauf ..... 84

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543925_0079

## 1. Einleitung

Spektrale Linienformen sind über das gesamte elektromagnetische Spektrum hinweg Gegenstand zahlreicher experimenteller und theoretischer Untersuchungen /1/. Traditionell konzentrierte sich das Studium von Linienformen auf Absorptions- und Emissionsprofile bei kleiner Lichtintensität. Seit mit Lasern schmalbandige intensive Lichtquellen verfügbar sind, werden auch die Stoßumverteilung des Streuspektrums bei nichtresonanter Laseranregung /2/ und nichtlineare optische Prozesse untersucht.

Die Analyse von Linienprofilen liefert Informationen über die atomare Struktur und fundamentale Prozesse, wie atomare Stöße und Lichtstreuung. Weitere wichtige Anwendungsgebiete sind Plasmadiagnostik und analytische Spektroskopie.

Zur Bildung von Linienprofilen in Gasen tragen verschiedene Mechanismen bei: Dopplerverbreiterung aufgrund thermischer Bewegung der Atome, Wechselwirkung der Atome mit dem Strahlungsfeld, Stöße mit neutralen oder geladenen Teilchen oder Starkverschiebung und -verbreiterung in Plasmen. Starkeffekt und Dopplerverbreiterung werden seit langem zur Diagnostik von Plasmen eingesetzt /3/; Stoßprozesse und Strahlungsaustausch in optisch dicker Schicht sind z.B. für astrophysikalische Fragen interessant /4/.

Linienprofile in Absorption und Emission werden experimentell aufgenommen durch spektral aufgelöste Messung der Transmission bzw. der Emission in der Umgebung atomarer Resonanzen. Die Meßgenauigkeit wird durch die Signalhöhe und das apparative Auflösungsvermögen begrenzt. Da eine Verbesserung der Auflösung zur Abnahme des meßbaren Signals führt, muß ein Kompromiß eingegangen werden. Die Genauigkeit, mit der Frequenzpositionen atomarer Resonanzen bestimmt werden können, ist in verdünnten Gasen prinzipiell durch die Dopplerbreite begrenzt.

Die Verwendung nichtlinearer optischer Prozesse in der Spektroskopie und Diagnostik ändert diese Situation. Zu den für die Spektroskopie wichtigsten nichtlinearen Prozessen gehören dopplerfreie Zweiphotonenabsorption /5/ und parametrische Vierwellenmischung (VWM) /6/. Unter letzterer versteht man die simultane Wechselwirkung eines Mediums mit 3 äußeren Feldern $\omega_0$, $\omega_1$ und $\omega_2$, wobei ein viertes Feld bei der Kombinationsfrequenz $\omega_3=\omega_0\pm\omega_1\pm\omega_2$ erzeugt wird. Aufgrund hoher erzeugter Signale sowie großer räumlicher Auflösung sind diese Prozesse besonders geeignet zur Spektroskopie und Diagnostik verdünnter Dämpfe und Gase /7/. So entwickelte sich z.B. CARS* ($\omega_3=\omega_1-\omega_2+\omega_1$) zu einem wertvollen Hifsmittel in der Ramanspektroskopie aller Arten von Materie /7/. Linienstärken und Linienbreiten von CARS-Resonanzen wurden gemessen zur Bestimmung zustandsselektiver Teilchendichten /8/ und von Lebensdauern /9/. Die diagnostische Anwendung von CARS demonstrierte erstmals Regnier et al. /10/ anhand der Vermessung der Verteilung von $H_2$ in einer Methanflamme. Differenzfrequenzerzeugung ($\omega_3=2\omega_1-\omega_2$) mittels zweier Laser wurde eingesetzt zur Spektroskopie von Exzitonen in CuCl /11/. Summenfrequenzerzeugung (SFG, $\omega_3=2\omega_1+\omega_2$) zweier Laser wurde in der letzten Dekade erfolgreich zur effizienten Erzeugung verstimmbarer, kohärenter Vakuum-UV-Strahlung eingesetzt /12,13,14/. Heute sind in Gasen Konversionsgrade von einigen Prozent realisierbar bei Spitzenleistungen bis 400W /16/. Eine umfassende Übersicht über dieses Gebiet gibt der Übersichtsartikel von Vidal /15/.

Aufgrund der erhöhten Nachweisempfindlichkeit und Auflösung sind nun diese nichtlinearen Prozesse besonders geeignet für die Untersuchung von Linienformen. Für Messungen in den Linienflügeln nutzt man dabei die hohe Empfindlichkeit aus, für die Bestimmung der Breite und Position von Resonanzen die erhöhte Auflösung.

Bei dopplerfreier Zweiphotonenabsorption werden Linienformen gemessen über die Besetzung im angeregten Zweiphotonenzustand als Funktion der Resonanzabweichung des Lasers. Dabei ist das Auflösungsvermögen durch die Apparatebreite, die durch die

*CARS = Coherent Anti Stokes Raman Scattering

Bandbreite des Lasers gegeben ist, begrenzt. Diese Methode wurde z. B. von Niemax /17/ zur Untersuchung der Störung von Alkali-Rydbergzuständen durch Stoße mit Edelgasen eingesetzt. Für weitere Anwendungsbeispiele sei hier auf /5/ verwiesen.

Bei parametrischen Vierwellenmischprozessen mittels zweier Laser $\omega_1$, $\omega_2$ werden Linienprofile registriert durch Verschieben von $\omega_2$ bei festem $\omega_1$ und Messung der Intensität $I_3$ bei der Kombinationsfrequenz $\omega_3$. Dieses Verfahren bietet den Vorteil der festen Abstimmbarkeit von $\omega_1$ auf einen Zweiphotonenübergang, wodurch eine resonante Signalüberhöhung erzielt wird. Das apparative Auflösungsvermogen ist auch hier durch die Laserbandbreiten begrenzt.

Als Beispiel für spektroskopische Anwendungen sei die Analyse von SFG-Profilen in der Umgebung autoionisierender Zustände in Sr durch Armstrong et al. /18/ erwähnt; ausgewertet wurden dabei Fano-Parameter, welche das Absorptionsprofil in der Umgebung autoionisierender Zustände beschreiben.

Allgemein werden VWM-Profile durch die Suszeptibilität dritter Ordnung $\chi^{(3)}(\omega_3)$ beschrieben. In der Nähe von Ein- und Zweiphotonenresonanzen ist $\chi^{(3)}(\omega_3)$ aufteilbar in einen frequenzabhängigen resonanten Anteil und einen konstanten nichtresonanten Anteil /20/. Interferenz beider Anteile fuhrt zu einem asymmetrischen $I_3(\omega_3)$-Profil mit einem ausgepragten Minimum ("Antiresonanz"/19/) im Linienflugel. Darauf wurde zwar bereits 1965 in der grundlegenden Arbeit von Maker et al. /21/ hingewiesen; der erste experimentelle Nachweis gelang jedoch erst 1971 Bloembergen et al. /22/ in einem Vierwellenmisch-Experiment an Landau-Niveaus in InSb.

VWM-Profile werden außerdem durch zwei Verlustmechanismen beeinflußt, nämlich Phasenfehlanpassung und lineare Absorption der wechselwirkenden Lichtfelder. Dies fuhrt in optisch dicker Schicht zu einer Einsattelung /23/. Dieses Verhalten ist analog der Selbstumkehr von gewohnlichen Emissionslinien aus einer optisch dicken Schicht.

Während Interferenzen in $\chi^{(3)}(\omega_3)$ sowie Phasenfehlanpassung und Absorption bereits bei kleinen Laserfeldstärken das VWM-Profil beeinflußen, wird es bei hohen Feldstärken darüber hinaus modifiziert durch Sättigungseffekte. Beispiele hierfür sind die intensitätsabhängige Änderung des Brechungsindexes, atomare Umbesetzung durch Zweiphotonenabsorption oder Linienverbreiterung durch den AC-Starkeffekt /15/. Scheingraber et al. /14/ demonstrierten beispielsweise bei zweiphotonenresonanter Frequenzverdreifachung in Sr die wichtige Rolle von Selbstdefokussierung und AC-Starkeffekt. Der Einfluß der Besetzungsumverteilung bei zweiphotonenresonanter "up-conversion" in Cd/He-Gemischen wurde z.B. von Heinrich et al. /24/ untersucht.

Die Anwendung der Vierwellenmischung auf die Messung von Oszillatorenstärken wurde erstmals von Puell et al. /25/ vorgeschlagen. Durch Phasenanpassung bei der Frequenzverdreifachung in Rb mittels Xenon bestimmten sie die Oszillatorenstärke des Rb Übergangs $5s\ ^1S_{1/2} \rightarrow 5p\ ^1P_{1/2}$. Wynne et al. /26/ berichteten über eine Methode basierend auf der Messung der Resonanzabweichung des Maximums im SFG-Profil bedingt durch Phasenfehlanpassung; dabei wurden f-Werte der Ca Hauptserie $4s\ ^1S_{1/2} \rightarrow np\ ^1P_{1/2}$ im Bereich n=10-14 ausgewertet. Beide Methoden sind jedoch ausschließlich auf Übergänge aus dem Grundzustand beschrankt. Corney et al. /27/ entwickelten dagegen eine Methode zur Messung der f-Werte von übergangen zwischen angeregten Zuständen, welche auf dem Tensorcharakter der Suszeptibilität in SERS* beruht. Aus der Frequenzposition, bei der die Polarisationsrichtung des SERS-Signals umklappt, wurde das Verhältnis der Oszillatorenstärken der Cs übergänge $7s\ ^2S_{1/2} \rightarrow 7p\ ^2P_{1/2,3/2}$ ausgewertet.

In der vorliegenden Arbeit wird eine Bestimmungsmethode für Dipolmatrixelemente atomarer Rydbergübergänge mittels zweiphotonenresonanter SFG vorgestellt; Grundlage der Methode ist eine detaillierte Analyse von SFG-Profilen.

---

*SERS = Stimulated Electronic Raman Scattering

Zur Erläuterung der Methode betrachten wir ein vereinfachtes Termschema (Fig. 2.1) mit einem Grundzustand g, einem angeregten Zustand e und hochliegenden Rydbergzuständen n. Dabei sei ein Laser $\omega_1$ zweiphotonenresonant auf den Übergang g -> e abgestimmt, und ein zweiter Laser $\omega_2$ liege nahresonant zur Übergangsfrequenz $\Omega_{en}$; die erzeugte Summenfrequenz $\omega_3=2\omega_1+\omega_2$ liegt dann nahresonant zu $\Omega_{gn}$. Die Methode gestattet nun die Bestimmung der Dipolübergangsmatrixelemente $\mu_{en}$ und $\mu_{gn}$. Sie basiert auf der Analyse des SFG-Profils $I_3(\omega_3\approx\Omega_{gn})$ in der Nähe der Übergangsfrequenz $\Omega_{gn}$ auf der Grundlage der Kleinsignaltheorie /6/ des SFG-Prozesses. Die Messung von $I_3(\omega_3)$ erfolgt durch Verschiebung von $\omega_2$ bei festem $\omega_1$. Das so gewonnene SFG-Profil wird bei hinreichend kleinen Laserintensitäten im wesentlichen durch drei Beiträge bestimmt: 1. die Suszeptibilität dritter Ordnung $\chi^{(3)}(\omega_3)$, welche den SFG-Prozeß beschreibt, 2. die Fehlanpassung der Wellenvektoren der beteiligten Lichtfelder $\Delta k(\omega_3):=k_3(\omega_3)-2k_1-k_2$ und 3. die Reabsorption der erzeugten Strahlung beschrieben durch das Absorptionsprofil $\alpha_3(\omega_3)$.

Die Bestimmung der Matrixelemente $\mu_{en}$ und $\mu_{gn}$ erfolgt nun in zwei Schritten:
Im ersten Schritt wird das SFG-Profil bei geringer optischer Tiefe des zu untersuchenden Mediums ($\alpha_3 L \ll 1$; L - Schichtlänge des Mediums) gemessen. Dann ist $I_3(\omega_3)$ allein durch den Erzeugungsterm $\chi^{(3)}(\omega_3)$ bestimmt, in dem das Produkt $\mu_{en}\mu_{ng}$ der Matrixelemente auftritt. $I_3(\omega_3)$ enthält, wie bereits erwähnt, neben dem Maximum bei $\Omega_{gn}$ ein zugehöriges Minimum im weiten Linienflügel, das durch destruktive Interferenz zwischen dem resonanten und dem nichtresonanten Anteil in $\chi^{(3)}(\omega_3)$ verursacht wird. Der Frequenzabstand dieser Extrema $\Delta\omega_n$ hängt ab vom Produkt $\mu_{en}\mu_{ng}$; diese Größe kann daher aus der Messung von $\Delta\omega_n$ gewonnen werden /28,29/.
Im zweiten Schritt wird das SFG-Profil bei großer optischer Tiefe ($\alpha_3 L \geq 1$) gemessen. $I_3(\omega_3)$ wird dann stark beeinflußt durch Reabsorption und Fehlanpassung. Dies macht sich in einer Einsattelung im nahresonanten Bereich bemerkbar, die durch zwei Profilparameter - dem Intensitätsverhältnis der Maxima sowie deren gegenseitigem Abstand - charakterisiert wird. Diese Parameter

sind abhängig von der optischen Tiefe auf dem Übergang g -> n und somit von der Oszillatorenstärke $f_{gn}$ ($\sim |\mu_{gn}|^2$); letztere kann daher aus den Profilparametern bestimmt werden /23/.
Beide Teile zusammen liefern die Amplituden der einzelnen Matrixelemente und das Vorzeichen ihres Produkts.

Wie in /30/ ausgeführt wird, stellen Oszillatorenstärken beziehungsweise Dipolmatrixelemente ein empfindliches Kriterium für die beteiligten Wellenfunktionen dar; ihre Messung ist daher ein kritischer Test für theoretische Modelle zur Beschreibung schwerer Atome mit mehreren Valenzelektronen. Die vorgestellte Methode erscheint unter diesem Aspekt besser geeignet als die meisten traditionellen Methoden zur Bestimmung von Oszillatorenstärken /31/. Erstens erhält man aus Dipolmatrixelementen Phaseninformationen über die Wellenfunktionen, die in Oszillatorenstärken prinzipiell nicht vorhanden sind. Zweitens beruht die Bestimmung der Matrixelementprodukte auf einer reinen Messung von Frequenzdifferenzen; es ist weder die Kenntnis von Versuchsparametern, wie der optischen Tiefe des Mediums, noch eine absolute Intensitätsmessung erforderlich.

Aus verschiedenen theoretischen und praktischen Gründen erfolgte die Erprobung der Methode an der Cadmium Hauptserie $5\,^1S \rightarrow n\,^1P$. Dazu wurde ein UV-Laser bei 375 nm fest auf die Hälfte des Zweiphotonenübergangs $5\,^1S \rightarrow 6\,^1S$ abgestimmt. Der zweite Laser im sichtbaren Bereich bei 520-570 nm wurde über die Übergänge $6\,^1S \rightarrow n\,^1P$ abgestimmt; daher liegt die Summenfrequenz im Bereich der Übergänge $5\,^1S \rightarrow n\,^1P$ im Vakuum-UV-Gebiet bei $\approx$ 140 nm.

In Kp. 2.1 wird das SFG-Profil $I_3(\omega_3)$ aus der Kleinsignalnäherung für SFG bei monochromatischer Anregung hergeleitet. Insbesondere wird dabei die Bildung des $|\chi^{(3)}(\omega_3)|^2$-Profils besprochen, sowie der Einfluß der Reabsorption und Phasenfehlanpassung auf das SFG-Profil $I_3(\omega_3)$ dargestellt. In Kp. 2.2 folgt eine Erweiterung der Theorie auf den Fall breitbandiger Laserfelder. Das Auswertverfahren für die Matrixelementprodukte aus Messungen in optisch dünner Schicht wird in Kp. 3.1 erläutert; in

Kp. 3.2 wird zunächst das Auswertverfahren für die Oszillatorenstärken aus Messungen in optisch dicker Schicht behandelt. Daran schließt sich an eine numerische Analyse des Einflusses von Versuchs- und Systemparametern auf das SFG-Profil. Kp. 4 gibt einen Überblick über den experimentellen Aufbau und die eingesetzten Meßmethoden. Die Ergebnisse werden in Kp. 5 vorgestellt und diskutiert. Schließlich wird in Kp. 6 eine kurze Zusammenfassung gegeben.

## 2. Linienprofile bei der Summenfrequenzerzeugung (SFG)

In diesem Kapitel wird die Bildung des Linienprofils bei zweiphotonenresonanter Summenfrequenzerzeugung (SFG, $\omega_3=2\omega_1+\omega_2$) behandelt. Dabei werden die Primärfelder $\omega_1$, $\omega_2$ kollinear in ein System eingestrahlt, welches aus dem aktiven Medium und einem Puffergas zu Phasenanpassungszwecken besteht. Der Laser 1 sei festfrequent auf einen atomaren Zweiphotonenübergang g -> e (Fig. 2.1) abgestimmt, und der Laser 2 liege in der Nähe eines speziellen Übergangs e -> n; die erzeugte Summenfrequenz liegt dann in der Nähe des Einphotonenübergangs g -> n.

Bei der Berechnung des SFG-Profils wird die Gültigkeit der Kleinsignalnäherung vorausgesetzt; diese umfaßt zwei Annahmen:
1. In den Wellengleichungen für die Primärfelder $E_1$, $E_2$ werden nichtlineare Beiträge vernachlässigt.
2. Die Besetzung angeregter Zustände wird ausgeschlossen.

Über den Rahmen der Kleinsignalnäherung hinaus werden folgende zusätzliche Annahmen gemacht:
3. Die Amplituden der Primärfelder sind über die gesamte Ausdehnung des Mediums konstant; dies schließt sowohl die Vernachlässi-

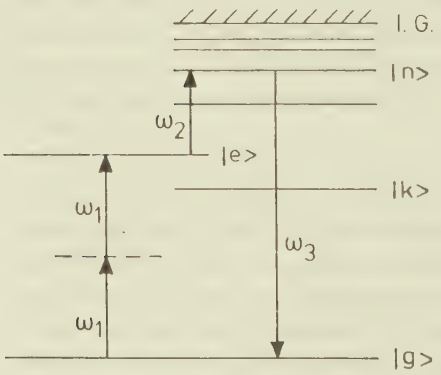


Fig. 2.1 Schema zweiphotonenresonanter Summenfrequenzerzeugung in der Umgebung von Einphotonenübergängen g->n.

gung von Einphotonenabsorption ein als auch die Schwächung der Primärfelder durch den SFG-Prozeß selbst.
4. Für alle beteiligten Felder werden ebene Wellen angesetzt.
Diese vier Annahmen sind unter den im Experiment (Kap. 5) vorliegenden Bedingungen weitgehend erfüllt.

## 2.1 Monochromatische Anregung

Die Feldstärke der erzeugten Summenfrequenz $E_3$ erhält man in Kleinsignalnaherung durch Integration der Wellengleichung für $E_3$ /15/, die unter der Annahme ebener monochromatischer Primärfelder die folgende Form hat:

$$\frac{dE_3(z)}{dz} = i \frac{\pi \omega_3^2}{2c^2 k_3} N(z) \chi^{(3)}(-\omega_3;\omega_1,\omega_1,\omega_2) E_1^2 E_2 \exp(i\Delta k(\omega_3,\omega_1,\omega_2)z) - \frac{1}{2} \alpha_3(\omega_3) E_3, \qquad (2.1)$$

wobei z die Ausbreitungsrichtung ist. In Gl. (2.1) beschreibt der erste Term die Erzeugung der Summenfrequenz und der zweite ihre Reabsorption aus dem Grundzustand. N ist die Teilchendichte des aktiven Mediums, $\chi^{(3)}$ die atomare Suszeptibilität für SFG, $\alpha_3$ der Absorptionskoeffizient bei $\omega_3$ und $\Delta k := k_3 - 2k_1 - k_2$ die Fehlanpassung der Wellenvektoren $k_1$, $k_2$ und $k_3$.

Die Wellengleichung (2.1) kann nach /32/, falls die Teilchendichte über die Schichtlänge L konstant ist (N(z)=konst=N), in geschlossener Form integriert werden. Anschließendes Quadrieren liefert für ein homogenes Medium:

$$I_3(\omega_3) = a I_1^2 I_2 (NL)^2 |\chi^{(3)}(\omega_3)|^2 F(\alpha_3(\omega_3)L;\Delta k(\omega_3)L) \qquad (2.2)$$

mit der Abkürzung

$$a = \left(\frac{4\pi^2\omega_3}{c^2}\right)^2 \frac{1}{n_3 n_1^2 n_2}.$$

In Gl. (2.2) ist F eine Geometriefunktion, die den Einfluß der Phasenfehlanpassung $\Delta kL$ und der Reabsorption $\alpha_3$ beschreibt. Die $\omega_1,\omega_2$-Abhängigkeit von $I_3$ wurde weggelassen, da diese unter den experimentellen Bedingungen vernachlässigbar ist (vgl. Kp. 2.1.2).

Die Suszeptibilität ist bei Abstimmung von $2\omega_1$ auf den Zweiphotonenübergang g -> e durch folgenden Ausdruck gegeben /6/:

$$\chi^{(3)}(-\omega_3;\omega_1,\omega_1,\omega_2) = \frac{\varrho_{gg}}{3!\hbar^3}\ \frac{1}{(-i\Gamma_{ge})}\ \sum_{k,n}\frac{\mu_{gk}\mu_{ke}\mu_{en}\mu_{ng}}{(\Omega_{gk}-\omega_1)(\Omega_{gn}-\omega_3-i\Gamma_{gn})}. \quad (2.3)$$

Hier kennzeichnen $\Omega_{gk}$, $\Gamma_{gk}$ und $\mu_{gk}$, etc. Frequenzen, Linienbreiten und Dipolmatrixelemente der beteiligten Übergänge, $\varrho_{gg}$ die Besetzung des Grundzustands; summiert wird über alle Zwischenzustände.

Die Geometriefunktion ist nach /32/ im Fall ebener Wellen und definierter Schichtlänge gegeben durch:

$$F(\omega_3) = \frac{1}{(\alpha_3(\omega_3)L/2)^2+(\Delta k(\omega_3)L)^2}$$

$$(1 + \exp(-\alpha_3(\omega_3)L) - 2\exp(-\alpha_3(\omega_3)L/2)\cos(\Delta k(\omega_3)L)). \quad (2.4)$$

## 2.1.1 Suszeptibilität dritter Ordnung

Da nach Voraussetzung $\omega_1$ festfrequent ist, wird das Profil von $|\chi^{(3)}|^2$ allein durch den $\omega_3$-abhängigen Resonanznenner in Gl. (2.3) gebildet. Anstelle von Gl. (2.3) wird daher im weiteren für die Suszeptibilität folgender Ausdruck verwendet:

$$\bar{\chi}^{(3)}(\omega_3) := \sum_n \frac{\mu_{en}\mu_{ng}}{(\Omega_{gn}-\omega_3-i\Gamma_{gn})}. \quad (2.5)$$

In der Umgebung eines atomaren Übergangs $\Omega_{gn}$ kann $\bar{\chi}^{(3)}(\omega_3\approx\Omega_{gn})$ in einen resonanten frequenzabhängigen Anteil $\bar{\chi}_R^{(3)}(\omega_3)$ und einen nichtresonanten konstanten Anteil $\bar{\chi}_{NR}^{(3)}$ aufgespalten werden:

$$\bar{\chi}^{(3)}(\omega_3\approx\Omega_{gn}) = \bar{\chi}_R^{(3)}(\omega_3) + \bar{\chi}_{NR}^{(3)} \quad (2.6)$$

mit

$$\bar{\chi}_R^{(3)}(\omega_3) := \frac{\mu_{en}\mu_{ng}}{\Omega_{gn}-\omega_3-i\Gamma_{gn}} \tag{2.7}$$

und

$$\bar{\chi}_{NR}^{(3)} := \sum_{n'\neq n} \frac{\mu_{en'}\mu_{n'g}}{\Omega_{gn'}-\Omega_{gn}}. \tag{2.8}$$

$\bar{\chi}_{NR}^{(3)}$ umfaßt die Beiträge aller gebundenen Zustände $n'\neq n$ und des Kontinuums zu $\bar{\chi}^{(3)}(\omega_3)$. Bei der Herleitung von Gl. (2.8) aus Gl. (2.5) wurden die Linienbreiten $\Gamma_{gn'}$ vernachlässigt und $\omega_3$ durch $\Omega_{gn}$ ersetzt. Die Vernachlässigung der jeweiligen Linienbreiten gilt, falls $|\omega_3-\Omega_{gn'}| \gg \Gamma_{gn'}$. Die Ersetzung von $\omega_3$ durch $\Omega_{gn}$ ist zulässig, falls $|\omega_3-\Omega_{gn}| \ll |\Omega_{gn'}-\Omega_{gn}|$.

Quadrieren von Gl. (2.6) bewirkt einen ausgeprägten Interferenzeffekt in $\bar{\chi}^{(3)}(\omega_3)$ und somit gemäß Gl. (2.2) auch in $I_3$:

$$I_3(\omega_3) \sim |\bar{\chi}^{(3)}(\omega_3)|^2 = |\mathrm{Re}\bar{\chi}_R^{(3)}(\omega_3)+\bar{\chi}_{NR}^{(3)}|^2 + |\mathrm{Im}\bar{\chi}_R^{(3)}(\omega_3)|^2. \tag{2.9}$$

Der Profilverlauf von $|\bar{\chi}^{(3)}(\omega_3)|^2$ kommt zustande durch den Vorzeichenwechsel von $\mathrm{Re}\bar{\chi}_R^{(3)}(\omega_3)$, wenn $\omega_3$ über $\Omega_{gn}$ verschoben wird (Fig. 2.2,a); dies führt zu konstruktiver beziehungsweise destruktiver Interferenz mit $\bar{\chi}_{NR}^{(3)}$ (Fig. 2.2,b). Das $|\bar{\chi}^{(3)}(\omega_3)|^2$-Profil und somit das resultierende SFG-Profil $I_3(\omega_3)$ wird folglich asymmetrisch bezuglich $\Omega_{gn}$. Der $|\bar{\chi}^{(3)}(\omega_3)|^2$-Verlauf hangt lediglich ab vom Verhältnis $\bar{\chi}_R^{(3)}(\omega_3)/\bar{\chi}_{NR}^{(3)}$ an der Stelle $\omega_3=\Omega_{gn}$. Dieses Profil enthält neben dem Maximum in der Nähe der Übergangsfrequenz $\Omega_{gn}$ ein Interferenzminimum im Linienflügel und geht asymptotisch gegen den konstanten Wert $|\bar{\chi}_{NR}^{(3)}|^2$. Für die Positionen der Extrema gelten folgende Aussagen:

1. Das Maximum ist gegen die Übergangsfrequenz verschoben um den Betrag:

$$\omega_3^{max} - \Omega_{gn} = \frac{x_n}{2\bar{\chi}_{NR}^{(3)}} \pm \sqrt{\left(\frac{x_n}{2\bar{\chi}_{NR}^{(3)}}\right)^2 + (\Gamma_{gn})^2}, \tag{2.10}$$

wobei die folgende Abkürzung verwendet wurde

$x_n := \mu_{en}\mu_{ng}$.

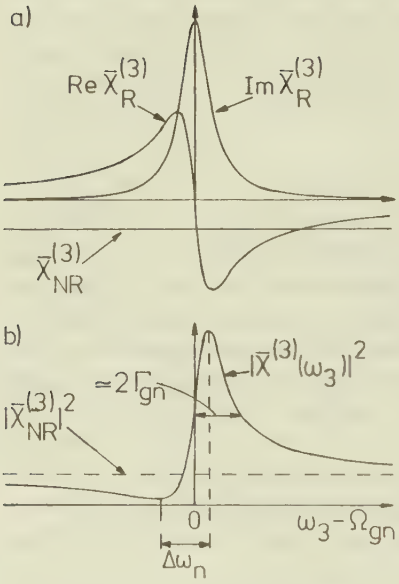


Fig. 2.2 Zur Bildung des $|\bar{\chi}^{(3)}(\omega_3)|^2$-Profils in der Umgebung eines Übergangs g->n durch Interferenz zwischen $\mathrm{Re}\,\bar{\chi}^{(3)}_R(\omega_3)$ und $\bar{\chi}^{(3)}_{NR} < 0$.

Das negative Vorzeichen in Gl. (2.10) gilt für den Fall $\bar{\chi}^{(3)}_{NR} > 0$, das positive entsprechend für $\bar{\chi}^{(3)}_{NR} < 0$. Die Verschiebung $\omega_3^{max} - \Omega_{gn}$ ist abhängig vom Verhältnis $\chi^{(3)}_R(\Omega_{gn})/\chi^{(3)}_{NR}$ und bewegt sich im Intervall $0 < |\omega_3^{max} - \Omega_{gn}| < \Gamma_{gn}$.

2. Das Interferenzminimum liegt an der Stelle $\omega_3^{min}$, die gegen $\Omega_{gn}$ verschoben ist um den Betrag:

$$\omega_3^{min} - \Omega_{gn} = \frac{x_n}{2\bar{\chi}^{(3)}_{NR}} \pm \sqrt{\left(\frac{x_n}{2\bar{\chi}^{(3)}_{NR}}\right)^2 + (\Gamma_{gn})^2}\,. \qquad (2.11)$$

Hier steht das negative Vorzeichen für $\bar{\chi}^{(3)}_{NR} < 0$, das positive für $\bar{\chi}^{(3)}_{NR} > 0$. Allgemein gilt $|\omega_3^{min} - \Omega_{gn}| > \Gamma_{gn}$.

Der Frequenzabstand Maximum - Minimum $\Delta\omega_n$ ergibt sich aus den Gln. (2.10,11) zu:

$$\Delta\omega_n := \omega_3^{max} - \omega_3^{min} = \pm 2 \sqrt{\left(\frac{\varkappa_n}{2\bar{\chi}_{NR}^{(3)}}\right)^2 + \Gamma_{gn}^2}\,, \qquad (2.12)$$

wobei $\{\pm\}$ für $\bar{\chi}_{NR}^{(3)} \lessgtr 0$ steht. Für $\varkappa_n/2|\bar{\chi}_{NR}^{(3)}| \gg \Gamma_{gn}$ ergibt sich aus Gl. (2.12):

$$\Delta\omega_n = \frac{\varkappa_n}{|\bar{\chi}_{NR}^{(3)}|}. \qquad (2.13)$$

Die Größe von $\Delta\omega_n$ ist bestimmt durch den charakteristischen Profilparameter $\bar{\chi}_R^{(3)}(\Omega_{gn})/\bar{\chi}_{NR}^{(3)}$. Dies ergibt sich aus Gl. (2.13), wenn man berücksichtigt, daß gemäß Gl. (2.7) $\varkappa_n = \Gamma_{gn}\,\bar{\chi}_R^{(3)}(\Omega_{gn})$ ist.

## 2.1.2 Reabsorption und Phasenfehlanpassung

Die Geometriefunktion $F(\omega_3)$ ist gemäß Gl. (2.4) durch das Absorptionsprofil $\alpha_3(\omega_3)$ und die Fehlanpassung der Wellenvektoren $\Delta k(\omega_3)$ bestimmt.

### Absorptionsprofil $\alpha_3(\omega_3)$

$\alpha_3(\omega_3)$ wird durch drei Effekte bestimmt, nämlich die spontane Lebensdauer des betrachteten Rydbergzustands n, sowie die Stoßverbreiterung und die Dopplerverbreiterung auf dem g -> n Übergang. Falls die homogene Linienbreite gegenüber der Dopplerbreite dominiert (vgl. Anhang B), kann anstelle eines Voigtprofils für $\alpha_3(\omega_3)$ ein Lorentzprofil (Gl. (2.14)) mit der Halbwertsbreite $\Gamma_{gn}$ angesetzt werden:

$$\alpha_3(\omega_3) = a_o\, N\, f_{gn}\, \frac{\Gamma_{gn}}{(\Omega_{gn}-\omega_3)^2 + \Gamma_{gn}^2} \qquad (2.14)$$

mit

$$a_o = \frac{e^2}{2c\,\epsilon_o\, m_e}.$$

Hier ist $f_{gn}$ die Oszillatorenstärke des Übergangs g -> n. $\alpha_3(\omega_3)$ (Fig. 2.3) ist maximal exakt auf der Resonanz ($\omega_3 = \Omega_{gn}$) und fällt bei großer Resonanzabweichung $|\Delta\omega_3| = |\omega_3 - \Omega_{gn}| \gg \Gamma_{gn}$ mit $1/\Delta\omega_3^2$ ab.

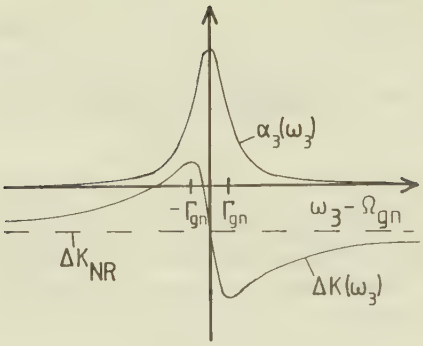


Fig. 2.3 Absorptionsprofil $\alpha_3(\omega_3)$ und Mismatch-Funktion $\Delta k(\omega_3)$ in der Umgebung eines Übergangs g->n.

Fehlanpassung der Wellenvektoren $\Delta k(\omega_3)$

$\Delta k = k_3 - 2k_1 - k_2$ berechnet sich mittels

$$k_i = \frac{\omega_i}{c} n(\omega_i), \quad i=1,2,3, \tag{2.16}$$

aus den Brechungsindizes $n(\omega_i)$ bei den 3 beteiligten Lichtfrequenzen. Für jede dieser Frequenzen setzt sich die Refraktivität n-1 des Systems additiv aus Beiträgen des aktiven Mediums und des Puffergases zusammen. Nach Voraussetzung liegen nun $\omega_1$ und $\omega_2$ weit weg von Übergängen aus dem Grundzustand des aktiven Mediums. Setzt man weiter voraus, daß dies auch für das Puffergas zutrifft, können die Brechungsindizes bei den Primärfeldern $\omega_1$, $\omega_2$ in guter Näherung als frequenzunabhängig behandelt werden. Das Mismatch $\Delta k$ ist dann allein abhängig von $\omega_3$. Außerdem sei angenommen, daß die Refraktivität des Puffergases bei $\omega_3$ ebenfalls konstant ist (vgl. Anhang B). Allgemein kann dann $\Delta k(\omega_3)$ in einen resonanten Anteil und einen konstanten nichtresonanten Anteil aufgespalten werden:

$$\Delta k(\omega_3) = \Delta k_R(\omega_3) + \Delta k_{NR}. \tag{2.17}$$

Der resonante Anteil $\Delta k_R(\omega_3)$ wird dann ausschließlich durch die anomale Dispersion des aktiven Mediums in der Umgebung

des Übergangs g -> n gebildet. $\Delta k_R(\omega_3)$ berechnet sich mit Hilfe der Kramers-Kronig-Relation aus dem Absorptionskoeffizienten zu:

$$\Delta k_R(\omega_3) = \frac{1}{2} a_o N f_{gn} \frac{\Omega_{gn}-\omega_3}{(\Omega_{gn}-\omega_3)^2+\Gamma_{gn}^2}. \qquad (2.18)$$

Der nichtresonante Anteil $\Delta k_{NR}$ besteht dagegen aus zwei Anteilen:

$$\Delta k_{NR} = - C_1 N + C_2 n. \qquad (2.19)$$

Dabei enthält $C_1 N$ die Refraktivitäten des aktiven Mediums bei den beiden Frequenzen $\omega_1$ und $\omega_2$ der Primärfelder. $C_1$ wird mit Hilfe der Sellmeier-Formel für die Refraktivitäten berechnet zu:

$$C_1 := 2 a_o \sum_k f_{gk} \left(\frac{2\omega_1}{\Omega_{gk}^2-\omega_1^2} + \frac{\omega_2}{\Omega_{gk}^2-\omega_2^2}\right), \qquad (2.20)$$

wobei $f_{gk}$ die Oszillatorenstärken von Einphotonenübergängen aus dem Grundzustand sind. $C_2 n$ ist der Beitrag des Puffergases mit der Dichte n.

$\Delta k(\omega_3)$ (Fig. 2.3) zeigt insgesamt einen asymmetrischen Frequenzgang bezuglich der Übergangsfrequenz $\Omega_{gn}$, verursacht durch den antisymmetrischen $\Delta k_R(\omega_3)$-Verlauf, der um den Konstantanteil $\Delta k_{NR}$ verschoben ist.

Geometriefunktion $F(\omega_3)$

Der Verlauf des $F(\omega_3)$-Profils hangt wegen Gl. (2.4) von der Große der optischen Tiefe $\alpha_3(\omega_3)L$ sowie der Phasenfehlanpassung $\Delta k(\omega_3)L$ ab. Es sei jedoch vermerkt, daß gemaß Gl. (2.18) der resonante Anteil $\Delta k_R(\omega_3)$ der Mismatch-Funktion über die Kramers-Kronig-Relation mit $\alpha_3(\omega_3)$ (Gl. (2.14)) verknupft ist. Insofern ist die Größe der optischen Tiefe maßgeblich fur den Profilverlauf.

In optisch dünner Schicht $\alpha_3(\omega_3)L \ll 1$ geht $F(\omega_3)$ (Gl. (2.4)) näherungsweise über in /15/:

$$F(\Delta k(\omega_3)L) \simeq \frac{\sin^2(\Delta k(\omega_3)L/2)}{(\Delta k(\omega_3)L/2)^2}. \qquad (2.21)$$

F ist maximal für $\Delta kL=0$ und ist eine oszillierende Funktion von $\Delta kL$ mit einer ersten Nullstelle bei $\Delta kL_c=4\pi$, wobei $L_c$ die Kohärenzlänge darstellt.

$\Delta k_R(\omega_3)$ weist Extrema $\pm\Delta k^o$ bei $\Delta\omega_3=\mp\Gamma_{gn}$ auf. $\Delta k(\omega_3)$ variiert folglich maximal um die Differenz dieser Extremwerte $\delta k:=2\Delta k^o$, die man aus den Gln. (2.14,18) berechnet zu:

$$\delta k = \alpha_3^o \quad ; \quad \alpha_3^o := \alpha_3(\omega_3=\Omega_{gn}). \qquad (2.22)$$

Nach Voraussetzung ist $\alpha_3^oL \ll 1$ und folglich $\delta kL \ll 1$. Da die Oszillationsperiode von $F(\Delta k)$ aber $2\pi$ beträgt, ist $F(\Delta k(\omega_3))$ in diesem Fall frequenzunabhängig.

Mit zunehmender Absorption werden nach Gl. (2.4) in F die Maxima abgesenkt und die Minima angehoben.

In optisch dicker Schicht $\alpha_3(\omega_3)L \gg 1$ geht Gl. (2.4) nach /15/ näherungsweise über in:

$$F(\omega_3) \simeq \frac{1}{(\alpha_3(\omega_3)L/2)^2+(\Delta k(\omega_3)L)^2}. \qquad (2.23)$$

F zeigt als Funktion von $\Delta k$ einen lorentzförmigen Verlauf mit $\alpha_3$ als Dämpfungsterm.

Das $F(\omega_3)$-Profil (Fig. 2.4,a) hat in der Umgebung der Resonanz $\Delta\omega_3\approx\Gamma_{gn}$ im allgemeinen einen asymmetrischen Verlauf bezüglich $\Omega_{gn}$ mit einem Minimum bei $\Delta\omega_3\approx 0$. Die Asymmetrie von $F(\omega_3)$ ist ausschließlich bedingt durch jene der Mismatch-Funktion $\Delta k(\omega_3)$, da das Absorptionsprofil symmetrisch angesetzt wurde. Im Spezialfall $\Delta k_{NR} = 0$ wird jedoch $F(\omega_3)$ symmetrisch, da $\Delta k(\omega_3)$ gemäß Gl. (2.4) nur betragsmäßig in F eingeht. Das Minimum in $F(\omega_3)$ wird verursacht durch das Maximum im Absorptionsprofil $\alpha_3(\omega_3)$.

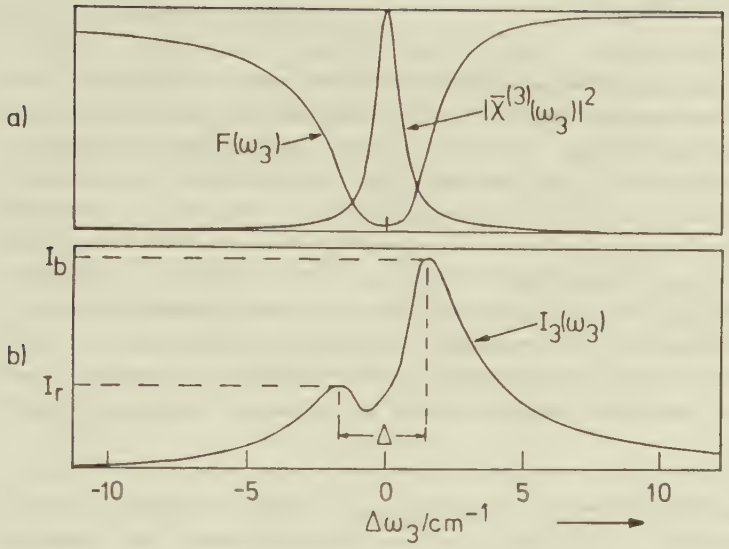


Fig. 2.4 Zur Bildung des $I_3(\omega_3)$-Profils in optisch dicker Schicht durch Multiplikation der beiden Profile $F(\omega_3)$ und $|\bar{\chi}^{(3)}(\omega_3)|^2$. Rechnung auf der Grundlage der Kleinsignaltheorie des SFG-Prozesses für das Beispiel des Cd übergangs 5 $^1$S -> 12 $^1$P mit Helium als zweiter Komponente.

$N_{Cd} = 6\times10^{16}\,cm^{-3}$, $n_{He} = 1.1\times10^{19}\,cm^{-3}$, L=3 cm
$f_{5s12p} = 0.00174$ , $\Gamma_{5s12p} = 1.1\ cm^{-1}$
$\bar{\chi}^{(3)}_R(\omega_3=\Omega_{5s12p})/\bar{\chi}^{(3)}_{NR} = 250$

Bei großer Verstimmung findet ein Übergang von optisch dicker in optisch dünne Schicht statt*. Die Verstimmung $\Delta\omega_g$, bei der dieser Übergang auftritt, wächst mit den Maximalwerten der optischen Tiefe $\alpha^o_3 L$ und der Phasenfehlanpassung $\Delta k^o L$. Dementsprechend wächst der spektrale Bereich $\Delta\omega_3 \approx 2\Delta\omega_g$, in dem $F(\omega_3) \approx 1$ ist, d.h. die "Breite" der optisch dicken Schicht.

*Der Übergang optisch dick nach optisch dünn ist aquivalent dem Übergang $F \ll 1$ nach $F \lesssim 1$. $\Delta\omega_g$ ist definiert als die Verstimmung, bei der F = 0.5 ist.

2.1.3 SFG-Profil

Das Intensitätsprofil $I_3(\omega_3)$ (Fig. 2.4,b) setzt sich gemäß Gl. (2.2) multiplikativ aus der Geometriefunktion $F(\omega_3)$ und dem Quadrat der Suszeptibilität $|\bar{\chi}^{(3)}(\omega_3)|^2$ zusammen. In optisch dünner Schicht ist $F(\omega_3)$=const (vgl. Kp. 2.1.2); das $I_3(\omega_3)$-Profil wird dann allein durch $|\bar{\chi}^{(3)}(\omega_3)|^2$ gebildet (vgl. Kp. 2.1.1, Fig. 2.2,b) und durch den Interferenzeffekt in $\bar{\chi}^{(3)}(\omega_3)$ geprägt. In optisch dicker Schicht $\alpha_3(\omega_3)L >> 1$ bewirkt die Geometriefunktion ein Minimum in $I_3(\omega_3)$ (Fig. 2.4,b) bei der Resonanz und ein asymmetrisches Profil mit 2 Maxima unterschiedlicher Intensitäten $I_b$ und $I_r$ im Abstand $\Delta$. Das Minimum wird durch die Reabsorption der erzeugten Strahlung verursacht. Dieser Effekt ist analog zur Selbstumkehr von Emissionslinien aus inhomogener, optisch dicker Schicht.

Die Asymmetrie des $I_3(\omega_3)$-Profils resultiert sowohl aus derjenigen des $|\bar{\chi}^{(3)}(\omega_3)|^2$-Profils als auch derjenigen des $F(\omega_3)$-Profils. Da die Asymmetrie des $F(\omega_3)$-Profils durch den teilchendichteabhängigen Konstantanteil $\Delta k_{NR}$ zur Fehlanpassung (vgl. Kp. 2.1.2) beeinflußt wird, ist das resultierende $I_3(\omega_3)$-Profil ebenfalls teilchendichteabhängig. Das Intensitätsverhältnis der Maxima $r:=I_b/I_r$ ist im allgemeinen $\neq 1$, bedingt durch die Asymmetrie der Funktionen $|\bar{\chi}^{(3)}(\omega_3)|^2$ und $F(\omega_3)$. Da die Asymmetrie von $F(\omega_3)$ allein von $\Delta k_{NR}$ bestimmt wird, ist r ausschließlich abhängig von $\Delta k_{NR}$ und $|\bar{\chi}^{(3)}(\omega_3)|^2$, unabhangig jedoch von der optischen Tiefe der Schicht. Demgegenüber ist der Abstand der Maxima $\Delta$ bestimmt durch die "Breite" der optisch dicken Schicht $\Delta\omega_g$. Da diese abhängig ist von den Maximalwerten der optischen Tiefe $\alpha_3^o L$ und der Phasenfehlanpassung $\Delta k^o L$, ist auch $\Delta$ von diesen Größen abhängig.

Im Übergangsgebiet $\alpha_3(\omega_3)L \simeq 1$ sind, verursacht durch das Mismatch, Oszillationen dem Profil überlagert (s. Fig. 3.3). Diese Oszillationen werden mit wachsender Absorption zunehmend gedämpft.

## 2.2 Breitbandige Anregung

In einer realistischen Situation muß die spektrale Verteilung der Primärfelder berücksichtigt werden. Untersuchungen bei Breitbandanregung wurden bislang nur für den Fall zweiphotonenresonanter Frequenzverdreifachung $\omega_3=3\omega_1$ durchgeführt /33,34,35/. Zielrichtung dieser Untersuchungen war die Abhängigkeit der Konversionseffizienz von den Parametern Linienbreite des Zweiphotonenübergangs, sowie Bandbreite und Resonanzabweichung des Pumplasers. Stappaerts et al. /33/ führten diese Analyse durch, wobei $\omega_3$ nichtresonant zu Einphotonenübergängen $\Omega_{gn}$ angesetzt wurde. Die Arbeit von Leubner et al. /34/ stellt eine Erweiterung der Theorie bezüglich des Variationsbereichs der Parameter dar.

Die Ergebnisse dieser Arbeiten sind auch gültig für zweiphotonenresonante SFG $\omega_3=2\omega_1+\omega_2$, solange $\omega_3$ nichtresonant ist. In diesem Fall ist $\Delta k$ unabhängig von $\omega_3$, so daß breitbandige Anregung durch einfache Faltung von $|\bar{\chi}^{(3)}(\omega_3)|^2$ mit dem Quadrat des Laserspektrums $I_1^2(\omega_1)$ beschrieben werden kann. Im folgenden wird ein erweitertes Modell vorgestellt, welches den Fall $\omega_3 \approx \Omega_{gn}$ mit einschließt.

In Anlehnung an Stappaerts wird angenommen, daß die Intensitätsprofile $I_1(\omega_1)$ und $I_2(\omega_2)$ der beiden Laserimpulse aus einzelnen Moden zusammengesetzt sind, deren Modenabstand klein ist gegen alle beteiligten Linienbreiten. Die Phasen der einzelnen Moden seien statistisch unabhängig. Für die Einhüllenden der spektralen Verteilungen werden lorentzförmige Profile angesetzt:

$$I_1(\omega_1) \sim \frac{1}{(\omega_1^o-\omega_1)^2+\Gamma_{L1}^2} \tag{2.24}$$

und

$$I_2(\omega_2) \sim \frac{1}{(\omega_2^o-\omega_2)^2+\Gamma_{L2}^2}. \tag{2.25}$$

Hier sind $\omega_1^o$ und $\omega_2^o$ die jeweiligen Mittenfrequenzen und $\Gamma_{L1}$, $\Gamma_{L2}$ die Laserbandbreiten (HWHM). Das Modell ist äquivalent dem Fall monochromatischer Laser, deren Frequenzen statistisch um die

Mittenfrequenzen $\omega_1^o$ beziehungsweise $\omega_2^o$ streuen. Die Profile in den Gln. (2.24,25) entsprechen dann der Häufigkeit, mit der bestimmte Frequenzen $\omega_1$ bzw. $\omega_2$ auftreten.

Da alle Frequenzkombinationen $\omega_1^a$, $\omega_1^b$, deren Summe $2\omega_1=\omega_1^a+\omega_1^b$ innerhalb von $\Gamma_{ge}$ liegt, gleichermaßen zur Frequenzumsetzung beitragen, wird $I_1^2$ in Gl. (2.2) durch die Autokonvolution von Gl. (2.24) ersetzt:

$$I_1^2(2\omega_1) \sim \frac{1}{(2\omega_1^o-2\omega_1)^2+(2\Gamma_{L1})^2} \tag{2.26}$$

und anschließend über $\omega_1$ integriert.

Während $F(\omega_3)$ unverändert von dem Fall monochromatischer Anregung (Gl. (2.4)) übernommen wird, muß $\chi^{(3)}$ in Gl. (2.3) modifiziert werden, indem der Faktor $(-i\Gamma_{ge})$ durch $(\Omega_{ge}-2\omega_1-i\Gamma_{ge})$ ersetzt wird:

$$\chi^{(3)}(\omega_3,2\omega_1) \sim \bar{\chi}_1^{(3)}(2\omega_1)\,\bar{\chi}_2^{(3)}(\omega_3) \tag{2.27}$$

mit

$$\bar{\chi}_1^{(3)}(2\omega_1) := \frac{1}{(\Omega_{ge}-2\omega_1-i\Gamma_{ge})} \tag{2.28}$$

und

$$\bar{\chi}_2^{(3)}(\omega_3) := \sum_n \frac{\mu_{en}\mu_{ng}}{\Omega_{gn}-\omega_3-i\Gamma_{gn}}. \tag{2.29}$$

Geht man davon aus, daß alle Kombinationen $2\omega_1$ und $\omega_2$, deren Summe innerhalb von $\Gamma_{gn}$ liegt, zur Gesamtintensität beitragen, dann erhält man folgendes Integral für die gesamte umgesetzte Intensität $I_3$ als Funktion der Mittenfrequenz $\omega_3^o=2\omega_1^o+\omega_2^o$

$$I_3(\omega_3^o) \sim \int d\omega_1 d\omega_2 I_1^2(2\omega_1) I_2(\omega_2)\; |\chi^{(3)}(2\omega_1,\omega_3)|^2\; F(\omega_3), \tag{2.30}$$

wobei $\omega_3=2\omega_1+\omega_2$ gilt. Im Fall $\Gamma_{L2} << \Gamma_{L1}$ kann $I_2(\omega_2)$ näherungsweise monochromatisch behandelt werden; dadurch wird die Doppelintegration auf eine einfache über $\omega_1$ reduziert. Gl. (2.30) geht dann mit den Gln. (2.28,29) über in:

$$I_3(\omega_3^o) \sim \int d\omega_1 \; I_1^2(2\omega_1) \; |\bar{\chi}_1^{(3)}(2\omega_1)|^2 \; |\bar{\chi}_2^{(3)}(\omega_3)|^2 \; F(\omega_3), \qquad (2.31)$$

wobei $\omega_3=2\omega_1+\omega_2^o$ gilt.

Bei Abstimmung von $2\omega_1^o$ auf die Zweiphotonenübergangsfrequenz $\Omega_{ge}$, haben $I_1^2(2\omega_1)$ und $|\bar{\chi}_1^{(3)}(2\omega_1)|^2$ gemäß den Gln. (2.26,28) die gleiche Mittenfrequenz aber im allgemeinen verschiedene Linienbreiten. Der Hauptbeitrag zum Integral $I_3$ in Gl. (2.31) wird daher von Frequenzkomponenten $2\omega_1$ geliefert, die innerhalb der kleineren der beiden Halbwertsbreiten $2\Gamma_{L1}$ und $\Gamma_{ge}$ liegen.

Im Fall $\alpha_3^oL << 1$ reduziert sich Gl. (2.30) auf das von Stappaerts /33/ für $\omega_3 \neq \Omega_{gn}$ angegebene Ergebnis, wenn man die Vernachlässigung der inhomogenen Verbreiterung in Gl. (2.30) berücksichtigt.

Die endlichen Bandbreiten der Laser bewirken folgende Modifikationen des SFG-Profils $I_3(\omega_3)$. In optisch dünner Schicht $\alpha_3^oL << 1$ führt die Faltung mit den Laserprofilen lediglich zu einer Verbreiterung von $I_3(\omega_3 \simeq \Omega_{gn})$. Wie z.B. Wynne /36/ ausführte, stellt es eine gute Näherung dar, die Primärfelder monochromatisch zu behandeln und die Linienbreite $\Gamma_{gn}$ in $\chi^{(3)}(\omega_3)$ durch die Summe der Laserbandbreiten zu ersetzen. Im Übergangsbereich $\alpha_3^oL \simeq 1$ auftretende Oszillationen werden verschmiert (s. Fig. 3.4). Im Grenzfall optisch dicker Schicht $\alpha_3^oL >> 1$ erhält man eine Verringerung des Kontrastes der Einsattelung. Diese Effekte werden anhand numerischer Rechnungen in Kp. 3.2 näher erläutert.

## 3. Bestimmungsmethode für Dipolubergangsmomente

Die Analyse des SFG-Profils gliedert sich in 2 Teile. In Kp. 3.1 wird die Auswertung der Matrixelementprodukte $\mu_{en}\mu_{ng}$ aus den Linienflügeln erläutert. In Kp. 3.2 wird das Auswertverfahren für die Oszillatorenstärken dargestellt. Zur Beurteilung der Genauigkeit des Verfahrens wird anschließend der Einfluß der verschiedenen Versuchsparameter (Teilchendichten, Schichtlänge und Laserbandbreiten) und der Systemparameter (Oszillatorenstärken und Linienbreiten) auf das Profil im Linienkern diskutiert.

### 3.1 Dipolmomentprodukte aus den Linienflügeln

Die Bestimmung der Matrixelementprodukte $\mu_{eg}\mu_{ng} := x_n$ beruht auf Messungen von SFG-Profilen $I_3(\omega_3) \sim |\bar{\chi}^{(3)}(\omega_3)|^2$ in optisch dünner Schicht (vgl. Kp. 2.1.3). $x_n$ wird aus dem Frequenzabstand $\Delta\omega_n$ zwischen Resonanz und zugehöriger Antiresonanz unter Verwendung der Gl. (2.13) relativ zu $\bar{\chi}^{(3)}_{NR}$ bestimmt. Da $\bar{\chi}^{(3)}_{NR}$ seinerseits gemäß Gl. (2.8) von allen $x_{n'}$, $n' \neq n$, abhängt, können alle $x_n$ aus den zugehörigen $\Delta\omega_n$ mittels der gekoppelten Gln. (2.8,13) ausgewertet werden. Die Vorzeichen der einzelnen Matrixelementprodukte können gemäß Gl. (2.13) direkt aus der Position des Minimums relativ zu der des Maximums erhalten werden.

Falls $\Delta\omega_n$ für $n=n_1,\ldots,n_2$ gemessen wurde, erhält man aus den Gln. (2.8,13) ein lineares, inhomogenes Gleichungssystem. Die n-te Zeile dieses Systems schreibt sich folgendermaßen:

$$\frac{1}{\Delta\omega_n} x_n - \bar{\chi}_n = \bar{\chi}_{1n} + \bar{\chi}_{un} \qquad n=n_1,\ldots,n_2 \qquad (3.1)$$

mit den Abkürzungen:

$$\bar{\chi}_n := \sum_{\substack{n'=n_1 \\ n' \neq n}}^{n_2} \frac{1}{\Omega_{gn'} - \Omega_{gn}} x_{n'} \qquad (3.2)$$

$$\bar{\chi}_{1n} := \sum_{n'<n_1} \frac{\varkappa_{n'}}{\Omega_{gn'} - \Omega_{gn}} \tag{3.3}$$

und

$$\bar{\chi}_{un} := \sum_{n'>n_2} \frac{\varkappa_{n'}}{\Omega_{gn'} - \Omega_{gn}}. \tag{3.4}$$

Der Term $\bar{\chi}_n$ enthält die Produkte $\varkappa_{n'}$ der gemessenen Übergänge mit Ausnahme von $\varkappa_n$. $\bar{\chi}_{1n}$ umfasst die Beiträge tieferliegender, nicht gemessener Zustände $n'<n_1$, deren Übergangsfrequenzen zu dem gewählten Zweiphotonenzustand e in einem für verstimmbare Laser unzugänglichen Spektralbereich liegen. In diesem Fall können die $\varkappa_{n'}$ im Prinzip durch Profilmessungen bei der dreiphotonenresonanten Frequenzverdreifachung oder nichtresonanter SFG bestimmt werden; allerdings ist hier wegen der kleineren Querschnitte die Nachweisempfindlichkeit stark verringert. Bei den tiefsten starken Übergängen $n' \to e$, $n' \to g$ wird jeweils $\bar{\chi}^{(3)}_{NR}$ klein gegen $\bar{\chi}^{(3)}_{R}$, so daß ein Interferenzminimum nicht mehr auftritt. $\bar{\chi}_{un}$ umfaßt die Beiträge des Kontinuums und der experimentell nicht zugänglichen hochliegenden diskreten Zustände $n'>n_2$. Diese Beiträge sind entweder anderen Methoden zu entnehmen oder abzuschätzen. Sie führen somit zu einer systematischen Unsicherheit proportional zum Verhältnis $\bar{\chi}_{un}/\bar{\chi}_{1n}$. Daraus sieht man, daß der Fehler mit wachsender Anzahl der gemessenen Übergänge kleiner wird und mit n innerhalb $n_1,\ldots,n_2$ zunimmt.

Einen weiteren systematischen Fehler erhält man, falls $\Delta\omega_n \cong \Gamma_{gn}$, da dann Gl. (2.13) nicht mehr gültig ist. Diesen Fehler kann man eliminieren, indem $\Delta\omega_n$ in Gl. (3.1) durch

$$\overline{\Delta\omega_n} = \sqrt{\Delta\omega_n^2 - (2\Gamma_{gn})^2} \tag{3.5}$$

ersetzt wird. Dies folgt aus der in diesem Fall gültigen Gl. (2.12) durch Auflösen nach $\varkappa_n/\bar{\chi}^{(3)}_{NR}$.

Das Gleichungssystem (3.1) kann numerisch mit Hilfe des Gauß-Seidel-Iterationsverfahrens /37/ ausgewertet werden. Einzelheiten zum Verfahren, wie die Frage nach der Konvergenz und der Eindeutigkeit der Lösung werden in Anhang A diskutiert.

Die Bestimmungsmethode für die Matrixelementprodukte beruht, wie in der Einleitung bereits erwähnt, auf einer reinen Messung von Frequenzdifferenzen; es ist weder die Kenntnis der Größe von Versuchsparametern wie der optischen Tiefe des Mediums erforderlich, noch eine absolute Intensitätsmessung.

## 3.2 Oszillatorenstärken aus dem Linienkern

Ziel der Analyse des SFG-Profils $I_3(\omega_3)$ in optisch dicker Schicht war die Bestimmung der Oszillatorenstärke $f_{gn}$ des Übergangs g -> n. Sie basiert auf der Messung des Abstands $\Delta$ und Intensitätsverhältnisses $r:=I_b/I_r$ der beiden Maxima, welche die Einsattelung im Zentrum des SFG-Profils kennzeichnen (Fig. 2.5). Die Einzelheiten der Auswertmethode werden in Kp. 3.2.1 dargestellt. Für die Beurteilung der Genauigkeit des Verfahrens ist die Kenntnis des Einflusses aller Versuchs- und Systemparameter auf die gemessenen Profilparameter erforderlich (Kp. 3.2.2).

### 3.2.1 Auswertverfahren

Die beiden Profilparameter (Abstand $\Delta$, Intensitätsverhältnis r) sind Funktionen der Systemparameter (Oszillatorenstärke $f_{gn}$ und Linienbreiten $\Gamma_{gn}$, $\Gamma_{ge}$ der beteiligten Übergänge) und Versuchsparameter (Teilchendichten N des aktiven Mediums und n des Puffergases, Schichtlänge L und Laserbandbreiten $\Gamma_{L1}$, $\Gamma_{L2}$). Diese Funktionen sind analytisch nicht darstellbar und daher numerisch zu berechnen. Die Bestimmung der Oszillatorenstärke $f_{gn}$ aus den Profilparametern basiert daher auf den Ergebnissen der numerischen Profilanalyse, die in Kp. 3.2.2 im einzelnen dargestellt sind. Sie können hinsichtlich der Profilparameter $\Delta$ und r folgendermaßen zusammengefaßt werden. Im Bereich $\alpha_3^0 L < 10^*$ zeigt $\Delta$ eine starke, annähernd proportionale Zunahme mit der optischen

---

$^* \alpha_3^0 L := \alpha_3(\omega_3 = \Omega_{gn})$

Tiefe N L $f_{gn}$ auf dem Übergang g -> n und folglich mit dem gesuchten $f_{gn}$-Wert:

$$\Delta \propto f_1(n;\Gamma)\ N\ L\ f_{gn}. \qquad (3.6)$$

$\Delta$ hängt außerdem ab von der Puffergasdichte n sowie von den Linienbreiten $\Gamma_{gn}$ und $\Gamma_{ge}$ der Übergänge g -> n und g -> e und den beiden Laserbandbreiten $\Gamma_{L1}$, $\Gamma_{L2}$, in Gl. (3.6) zusammenfassend mit $\Gamma$ bezeichnet. Diese Abhängigkeiten sind, wie die Profilanalyse in Kp. 3.2.2 zeigt, deutlich schwächer als die von der optischen Tiefe (s. Fig. 3.2 sowie die Diskussion in Kp. 3.2.2,f). Es sei vermerkt, daß $\Gamma$ über den Stoßverbreiterungsanteil der beiden Linienbreiten noch implizit von n abhängt.

Das Intensitätsverhältnis der Maxima r ist dagegen nahezu unabhängig von $f_{gn}$ und L und nur von $\Gamma$ sowie -in stärkerem Maße- von N und n abhängig (s. Fig. 3.2):

$$r \propto f_2(n;N;\Gamma). \qquad (3.7)$$

Die Oszillatorenstärke $f_{gn}$ kann daher aus den gemessenen Funktionen r(n) und $\Delta$(n) in zwei Schritten ausgewertet werden: Zunächst wird die Teilchendichte N bei bekannten übrigen Versuchs- und Systemparametern durch Anpassung der berechneten Funktion r(n) gemäß Gl. (3.7) bestimmt. Im zweiten Schritt wird $Nf_{gn}$ analog durch Anpassung von $\Delta$(n) gemäß Gl. (3.6) gewonnen.

### 3.2.2 Genauigkeit der Methode

Die numerischen Profilberechnungen wurden am Beispiel des Cd Übergangs $5\ ^1S$ -> $12\ ^1P$ mit Helium als zweiter Komponente durchgeführt. Dazu wurde ein in Fortran IV erstelltes Programm auf einem Arbeitsplatzcomputer /G32/ verwendet.

Zur systematischen Untersuchung des Einflusses von System- und Versuchsparametern wurden diese unter ceteris paribus Bedingungen variiert; d.h. die Variation erfolgte für jeden Parameter ein-

zeln, wobei die restlichen jeweils einem vorgegebenen Standardparametersatz entnommen wurden (vgl. Legende zu Fig. 3.2). Bei der Variation der Parameter erfolgte die Profilberechnung im allgemeinen für monochromatische Primärfelder. Dabei wurden folgende Gleichungen verwendet: Gl. (2.2) für $I_3(\omega_3)$ und Gl. (2.5) für $\bar{\chi}^{(3)}(\omega_3)$. $F(\omega_3)$ wurde mittels Gl. (2.4), $\alpha_3(\omega_3)$ und $\Delta k(\omega_3)$ mit Hilfe der Gln. (2.14, 17-19) berechnet. Speziell bei der Untersuchung des Parameters Laserbandbreite wurden davon abweichend die für breitbandige Anregung gültige Gl. (2.31) für $I_3(\omega_3)$ sowie die Gln. (2.27-29) für $\chi^{(3)}(\omega_3)$ verwendet (vgl. Anhang B).

Der Variationsbereich der einzelnen System- und Versuchsparameter wurde folgendermaßen gewählt. Die Oszillatorenstärke und die Linienbreite wurden um Schätzwerte variiert, die Cd-Teilchendichte und die Schichtlänge hingegen in Intervallen, die den experimentellen Bedingungen entsprechen.

a) Oszillatorenstärke $f_{gn}$

In Fig. 3.1 sind $I_3(\omega_3)$-Profile für verschiedene $f_{gn}$-Werte dargestellt. Dabei fällt auf, daß $I_3$ im Zentrum mit wachsendem $f_{gn}$ monoton abnimmt. Dies liegt daran, daß zwar $|\bar{\chi}^{(3)}|^2 \sim |\mu_{gn}|^2 \sim f_{gn}$ (s. Gl. (2.5)) ansteigt, aber $F(\omega_3) \sim 1/\alpha_3^2 \sim f_{gn}^{-2}$ (s. Gln (2.14,23)) abnimmt. Dagegen nimmt $I_3$ im Linienflügel zu, da dort $F(\omega_3)$ unabhängig von $f_{gn}$ ist. Bedeutsam für die $f_{gn}$-Bestimmung ist die Zunahme des Abstands $\Delta$ mit wachsendem $f_{gn}$. Aus Fig. 3.2 ist ersichtlich, daß diese in dem untersuchten $f_{gn}$-Intervall näherungsweise linear verläuft. Das Intensitätsverhältnis r ändert sich dagegen nur um etwa 5%. Die r-Änderung ist ausschließlich durch die Asymmetrie der $|\bar{\chi}^{(3)}(\omega_3)|^2$-Funktion bedingt, da $\Delta k_{NR}$ unabhängig von $f_{gn}$ ist. Diese Änderung ist gering, da $\bar{\chi}^{(3)}_{NR} << \bar{\chi}^{(3)}_{R}$ ist.

b) Schichtlänge L

Fig. 3.2 ist zu entnehmen, daß $\Delta$ im Bereich L =2-5 cm um etwa einen Faktor 2.5 ansteigt. Diese Zunahme ist mit der entsprechenden Zunahme der maximalen optischen Tiefe $\alpha_3^o L$ beziehungsweise Phasenfehlanpassung $\Delta k^o L$ und damit der "Breite" der optisch dicken Schicht (vgl. Kp. 2.1.2) zu erklären. Demgegenüber wächst r

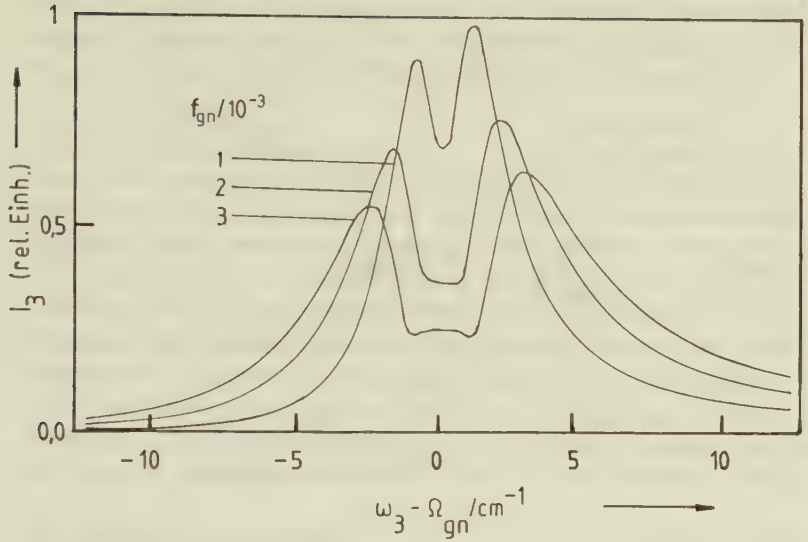


Fig. 3.1 SFG-Profile in der Umgebung des Cd Übergangs $5\ ^1S \rightarrow 12\ ^1P$ bei verschiedenen Oszillatorenstärken $f_{gn}$. Rechnung für monochromatische Anregung (vgl. Kp. 2.1).

$N_{Cd} = 6 \times 10^{16} cm^{-3}$, $n_{He} = 2.9 \times 10^{18} cm^{-3}$, $L = 3$ cm
$\Gamma_{5s12p} = 1.1\ cm^{-1}$, $\bar{\chi}^{(3)}_R(\omega_3 = \Omega_{5s12p}) / \bar{\chi}^{(3)}_{NR} = 250$

nur um etwa 1%. Der Grund hierfür ist, daß wegen der speziellen Wahl der Teilchendichten $N_{Cd}$ und $n_{He}$ deren Beiträge zu $\Delta k_{NR}$ sich nahezu kompensieren und das $|\bar{\chi}^{(3)}(\omega_3)|^2$-Profil L-unabhängig ist.

c) Cd-Teilchendichte $N_{Cd}$

Aus den numerischen Rechnungen geht hervor, daß die Einsattelung des $I_3(\omega_3)$-Profils erst oberhalb $N_{Cd} \approx 2 \times 10^{16} cm^{-3}$ auftritt. Im Bereich $4\text{-}8 \times 10^{16} cm^{-3}$ wächst $\Delta$ um etwa einen Faktor 2 (Fig. 3.2). Die Begründung hierfür ist die gleiche wie bei der Zunahme mit L. Demgegenüber nimmt r um etwa 30% ab. Diese relativ geringe Änderung ist dadurch bedingt, daß r ausschließlich von $\Delta k_{NR}$ abhängt

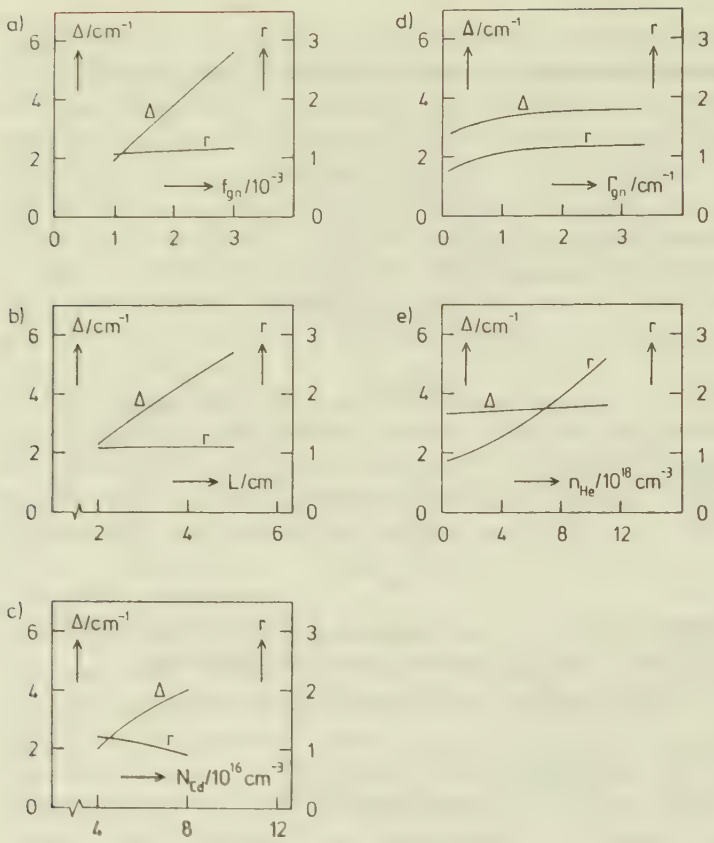


Fig. 3.2 Zur Genauigkeit der Bestimmungsmethode für Oszillatorenstärken $f_{gn}$. Abstand der Maxima Δ im SFG-Profil und deren Intensitätsverhältnis r als Funktionen der Versuchs- und Systemparameter (Cd-Teilchendichte $N_{Cd}$, He-Teilchendichte $n_{He}$, Schichtlänge L, Oszillatorenstärke $f_{gn}$ und Linienbreite $\Gamma_{gn}$). Rechnung für das spezielle Beispiel des Cd Übergangs $5\ ^1S \rightarrow 12\ ^1P$. Die Parameter wurden einzeln variiert, wobei die übrigen dem folgenden Parametersatz entnommen wurden:

$N_{Cd} = 6 \times 10^{16} cm^{-3}$, $n_{He} = 2.9 \times 10^{18} cm^{-3}$, $L = 3$ cm,

$f_{gn} = 0.0017$, $\Gamma_{gn} = 1.1\ cm^{-1}$

(vgl. Kp. 2.1.3) und sich die Cd-Beiträge ($C_1 N_{Cd} \approx 0.1\text{-}0.3\ cm^{-1}$) und der He-Beitrag ($C_2 n_{He} \approx 0.2\ cm^{-1}$) zu $\Delta k_{NR}$ gemäß Gl. (2.19) nahezu kompensieren. Der Vorzeichenwechsel in $\Delta k_{NR}$ bei $N_{Cd} \approx 5\times10^{16} cm^{-3}$ erklärt das Umklappen von r>1 nach <1.

d) Heliumdichte $n_{He}$

Fig. 3.2,e zeigt, daß $\Delta$ im $n_{He}$-Bereich $2\times10^{17} - 1\times10^{19} cm^{-3}$ nur um etwa 12% wächst. Dies liegt daran, daß $\Delta$ vom Maximalwert $\Delta k^{o}L$ abhängt (vgl. Kp. 2.1.3); dieser Wert wird durch den He-Beitrag zu $\Delta k_{NR}$ ($C_2 n_{He} \approx 0.4\ cm^{-1}$ bei $(n_{He})_{max} = 1.1\times10^{19} cm^{-3}$) wenig geändert, da dieser gegenüber $\Delta k_R$ ($\approx 3\ cm^{-1}$) vernachlässigbar ist. Demgegenüber ändert sich r um etwa einen Faktor 3. Dies ist darin begründet, daß der Cd-Beitrag zu $\Delta k_{NR}$ ($C_1 N_{Cd} \approx 0.2\ cm^{-1}$) kleiner als der Variationsbereich von $C_2 n_{He}$ (maximal $\approx 0.4\ cm^{-1}$) ist. Oberhalb des untersuchten $n_{He}$-Bereichs verschwindet das Maximum im langwelligen Flügel, so daß hier r nicht mehr definierbar ist.

e) Atomare Linienbreite $\Gamma_{gn}$

Fig. 3.2,d zeigt, daß $\Delta$, variiert man $\Gamma_{gn}$ um einen Faktor 30, nur um etwa 20% zunimmt. Die Erklärung hierfür lautet folgendermaßen. Mit zunehmendem $\Gamma_{gn}$ nimmt $\alpha_3^o L$ ab und damit die "Breite" $\Delta\omega_g$ der optisch dicken Schicht. Andererseits vergrößert sich damit per Definition die Halbwertsbreite in $|\bar{\chi}^{(3)}(\omega_3)|^2$. Insgesamt führt dies durch Kompensation zu der geringen Änderung von $\Delta$. Das Intensitätsverhältnis r wächst etwa um 40%. Diese Variation ist allein auf die Änderung der $|\bar{\chi}^{(3)}(\omega_3)|^2$-Asymmetrie zurückzuführen, da die $F(\omega_3)$-Asymmetrie unverändert bleibt ($\Delta k_{NR}$ ist $\Gamma_{gn}$-unabhängig!).

In Fig. 3.3 sind gerechnete $I_3(\omega_3)$-Profile für verschiedene $\Gamma_{gn}$ aufgetragen. Bei $\Gamma_{gn} = 0.11\ cm^{-1}$ ($\hat{=}\ \alpha_3^o L \approx 60$) machen sich zwischen den bislang diskutierten Maxima starke Oszillationen im Profilverlauf bei Verstimmungen zwischen 0.25-0.7 $cm^{-1}$ bemerkbar. Dieser Effekt kann erklärt werden durch den Übergang von optisch dicker nach optisch dünner Schicht in diesem Bereich. Daher werden Oszillationen im Verlauf der Geometriefunktion $F(\omega_3)$ - und damit in $I_3(\omega_3)$ - durch Absorption teilweise gedämpft /15/ (vgl. Kp. 2.1.2). Bei erhöhter Linienbreite nimmt in diesem Frequenzbereich die Reabsorption weiter zu; die Oszillationen werden

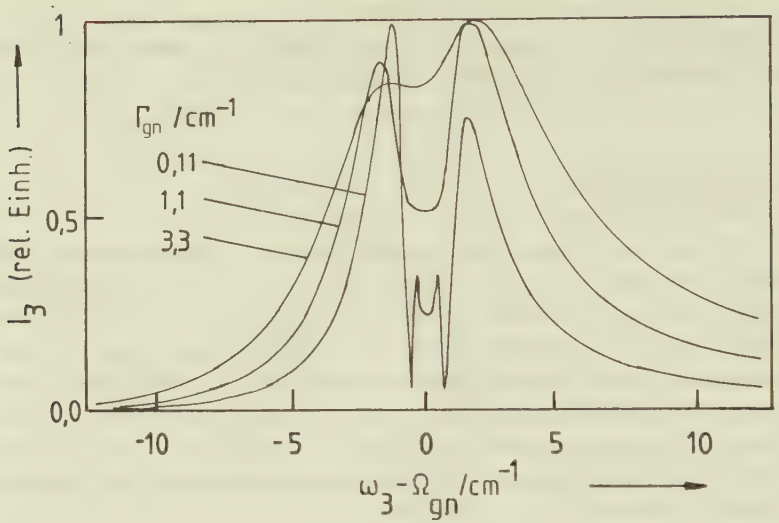


Fig. 3.3 SFG-Profile in der Umgebung des Cd Übergangs $5\ ^1S \rightarrow 12\ ^1P$ bei verschiedenen Linienbreiten $\Gamma_{gn}$. Rechnung für monochromatische Anregung (vgl. Kp. 2.1).

$N_{Cd} = 6.5 \times 10^{16}\,cm^{-3}$, $n_{He} = 1.4 \times 10^{18}\,cm^{-3}$, $L = 3$ cm
$f_{5s12p} = 0.00182$

daher vollständig gedämpft. Sobald $\Gamma_{gn}$ vergleichbar mit dem Abstand $\Delta$ wird, tritt eine Abnahme des Kontrasts in der Einsattelung des $I_3(\omega_3)$-Profils auf (Fig. 3.3); bei weiterer Zunahme von $\Gamma_{gn}$ bleibt schließlich nur ein etwas gegen die Übergangsfrequenz verschobenes Maximum übrig.

f) Laserbandbreiten $\Gamma_{L1}, \Gamma_{L2}$

In Fig. 3.4 sind $I_3$-Profile für verschiedene Bandbreiten $\Gamma_{L1}$ des zweiphotonenresonanten Lasers aufgetragen. Mit wachsender Laserbandbreite erhält man nur eine geringfügige Frequenzverschiebung der Maxima um weniger als 2% des ursprünglichen Wertes. Der Grund für die geringe Verschiebung liegt in der leichten Asymmetrie

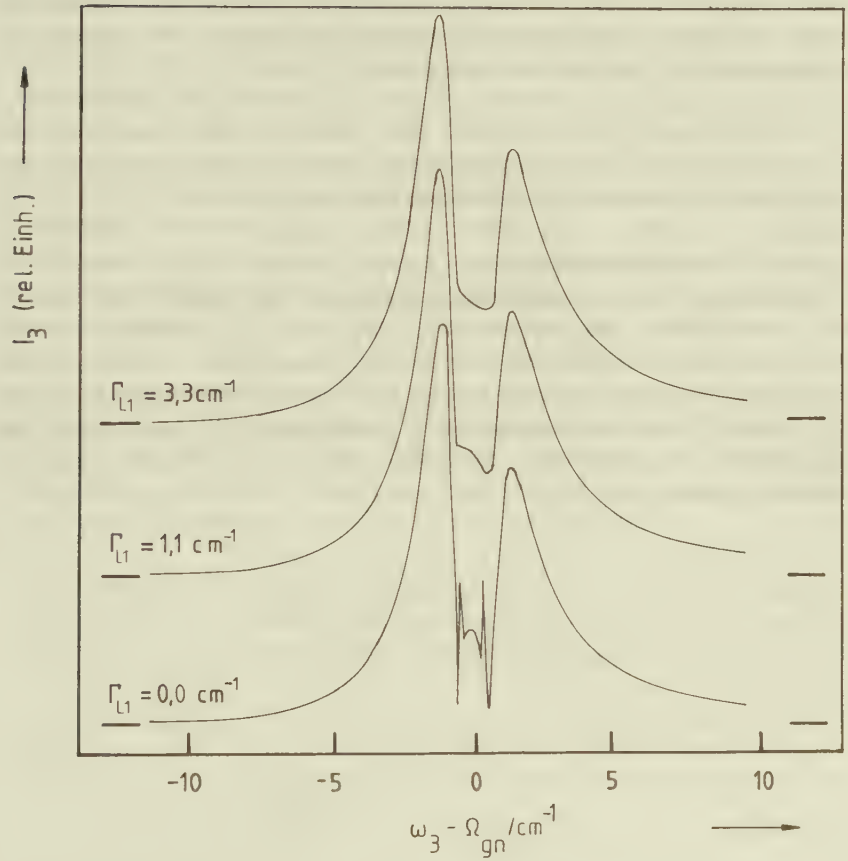


Fig. 3.4 SFG-Profile in der Umgebung des Cd Übergangs $5\ ^1S \rightarrow 12\ ^1P$ bei verschiedenen Bandbreiten $\Gamma_{L1}$ des Lasers 1. Rechnung für Breitbandanregung mittels Gl. (2.31) (vgl. Kp. 2.2) bzw. monochromatische Anregung ($\Gamma_{L1}$=0) mittels Gl. (2.2) (vgl. Kp. 2.1).

$N_{Cd} = 6.5 \times 10^{16} cm^{-3}$, $n_{He} = 1.4 \times 10^{18} cm^{-3}$, $L = 3$ cm

$f_{5s12p} = 0.00182$ , $\Gamma_{5s12p} = 1.1\ cm^{-1}$ , $\Gamma_{5s6s} = 0.18\ cm^{-1}$

$\bar{\chi}_R^{(3)}(\omega_3 = \Omega_{5s12p}) / \bar{\chi}_{NR}^{(3)} = 250$

des $I_g(\omega_L)$-Profils in der Umgebung der einzelnen Maxima, über das nach Multiplikation mit dem symmetrischen Laserprofil integriert wird. Die damit verbundene Zunahme des Abstands $\Delta$ ist vernachlässigbar gering, solange $\Delta$ groß gegen $\Gamma_{L1}$ ist.

Bemerkenswert ist dagegen die Dämpfung der Oszillationen zwischen den beiden Hauptmaxima und die geringfügige Zunahme der mittleren Intensität in diesem Bereich um etwa 10%.

Der Einfluß der Bandbreite $\Gamma_{L2}$ des zweiten Lasers sowie der Linienbreite $\Gamma_{ge}$ des Zweiphotonenübergangs wurde nicht explizit untersucht, da formal $\Gamma_{L1}$, $\Gamma_{L2}$ und $\Gamma_{ge}$ gemäß den Gln. (2.29,2.29') in äquivalenter Weise in das Profil in Gl. (2.30) eingehen. Der einzige Unterschied liegt darin, daß anders als bei $\Gamma_{L2}$ und $\Gamma_{ge}$ bei der Bandbreite $\Gamma_{L1}$ der Faktor 2 auftritt; die zugehörige Verschiebung der beiden Maxima ist dementsprechend unterschiedlich.

## 4. Experimentelle Methoden

Die experimentellen Untersuchungen wurden an Cadmiumdampf in Anwesenheit von Helium als zweiter Komponente durchgefuhrt.

Cadmium gehort zu den Nebengruppenelementen; es besitzt 2 Elektronen in der äußersten Schale und hat relativ hohe Termenergien (Ionisationsgrenze bei 72539 $cm^{-1}$ ~ 138 nm). Es treten keine doppeltangeregten Zustande unterhalb der Ionisationsgrenze auf; das Termschema ist verhaltnismaßig einfach strukturiert. Obwohl Cadmium eine niedrige Schmelztemperatur (321°C /39/) und einen hohen Dampfdruck (8 Torr bei 450°C) besitzt, wurde es bislang nur in wenigen Untersuchungen nichtlinearer Effekte eingesetzt /24,38/. Der Grund liegt hauptsachlich in technischen Schwierigkeiten, wie seiner Agressivität gegenuber verschiedenen Glassorten und Quarz; dazu kommt das Fehlen geeigneter Dochtmaterialien für den Betrieb einer Heatpipe /40/.

SFG-Profile wurden in der Umgebung der Cd Hauptserie $5\,^1S \rightarrow n\,^1P$ im Bereich n=11-28 untersucht. $\lambda_1$ (=375 nm) war dabei auf die Hälfte des Zweiphotonenubergangs $5\,^1S \rightarrow 6\,^1S$

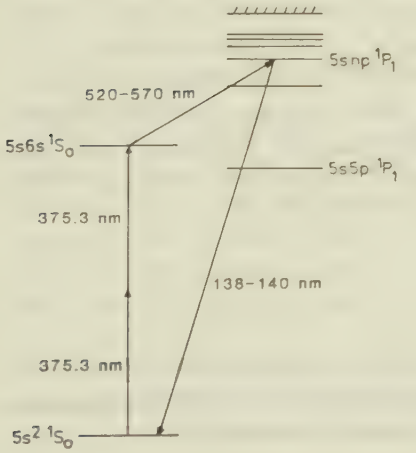


Fig. 4.1 Abgekürztes Cadmium-Termschema zur Zuordnung der Feldfrequenzen zu speziellen Cd-Übergängen.

abgestimmt (Fig. 4.1), $\lambda_2$ (520-570 nm) wurde über die Übergänge $6\ ^1S \rightarrow n\ ^1P$ verschoben. $\lambda_3$ lag im Vakuum-UV-Bereich bei ≈140 nm in der Umgebung der Übergänge $5\ ^1S \rightarrow n\ ^1P$.

Bei den Profilmessungen in optisch dicker Schicht lagen folgende zwei Kriterien für die Wahl der optischen Tiefe und damit der Cd-Teilchendichte $N_{Cd}$ zugrunde. Einerseits soll der Abstand der Maxima $\Delta$ möglichst groß sein gegen die atomare Linienbreite des untersuchten Übergangs (vgl. Kp. 3.2.2,e) und die Summe der Bandbreiten beider Laser (vgl. Kp. 3.2.2,f). Andererseits ist die Bestimmung des $N_{Cd}$-abhängigen Intensitätsverhältnisses r am empfindlichsten, falls $r \approx 1$.

Helium wurde aus folgendem Grund als Puffergas gewählt. Da es im Vergleich zu allen anderen Edelgasen im Bereich 140 - 570 nm die geringste Dispersion aufweist /39/, ist sein Beitrag zum Mismatch $C_2 n_{He}$ entsprechend gering. Die Variation von $r(n_{He})$ um den Wert 1 wird daher bei relativ großen, präzise meßbaren He-Partialdrücken erzielt.

## 4.1 Gesamtaufbau

Der experimentelle Aufbau (Fig. 4.2) besteht im wesentlichen aus folgenden Hauptkomponenten. Als Lichtquellen wurden zwei synchron von einem Excimerlaser gepumpte Farbstofflaser eingesetzt. Zur Aufnahme des Cd/He-Gemisches diente eine Edelstahlzelle. Zur Filterung der erzeugten Strahlung von den Laserstrahlen wurde ein Vakuumspektrometer verwendet. Zur Steuerung der Experimente sowie zum Nachweis und zur Weiterverarbeitung der Meßdaten wurde ein Mikroprozessorsystem in Verbindung mit einem Photomultiplier (PM) und Gated-Integrator verwendet.

## 4.2 Lasersystem

Als Pumplaser wurde ein kommerzieller XeCl-Excimer-Laser /G1/ eingesetzt. Bei einer Wiederholrate von $\leq$ 5 Hz beträgt dessen Pulsenergie etwa 90 mJ (kalorimetrische Messung /G2/).

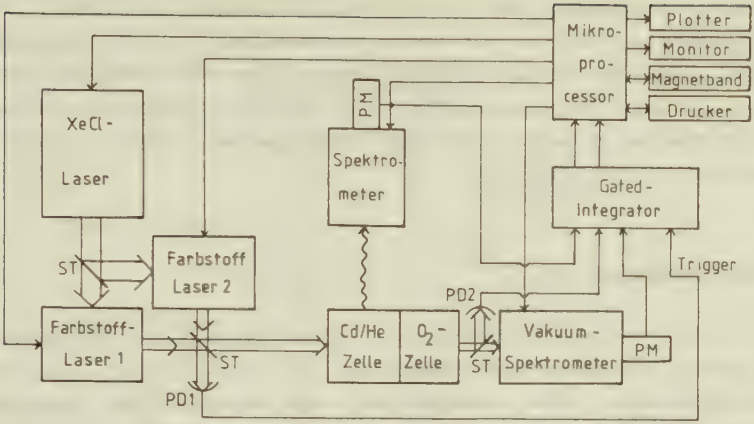


Fig. 4.2 Schema des experimentellen Gesamtaufbaus zur Messung von SFG-Profilen.

Zur Bereitstellung von Laserstrahlung bei $\lambda_1 \approx 375$ nm diente ein kommerzieller Farbstofflaser /G3/ bestehend aus einem Hänsch-Oszillator kombiniert mit einer Verstärkerstufe. Als Farbstoff wurde im Oszillator BiBuQ /G4/ ($5.7 \times 10^{-4}$ mol/ltr) gelöst in Cyclohexan verwendet. Der Verstärker wurde mit einer Konzentration von $1.1 \times 10^{-4}$ mol/ltr betrieben. Bei einer Pulsdauer von 6 nsec wurde eine Leistung von etwa 600 kW kalorimetrisch /G2/ gemessen.

Bei Einengung des Lasers nur mit dem Reflexionsgitter betrug die Bandbreite 1.1 $cm^{-1}$ (FWHM). Die Messung der Bandbreite erfolgte mit Hilfe eines 1m-Spektrometers /G5/ in 3. Beugungsordnung. Bei zusätzlicher Einengung mit einem 1mm-Intracavity-Etalon /G6/ wurde als Bandbreite 0.5 $cm^{-1}$ gemessen. Dieser Wert stellt allerdings nur eine obere Abschätzung dar, da die Apparatebreite des 1m-Spektrometers in der gleichen Großenordnung liegt ($\approx 0.2$ $cm^{-1}$, Messung mittels He-Ne-Laser).

Als Lichtquelle bei $\lambda_2 \approx 520$-570 nm diente ein Eigenbau-Farbstofflaser /G7/, basierend auf der von Littman /43/ erstmals vorgestellten "grazing incidence" Geometrie. Der Laser wurde mit

$5x10^{-4}$mol/ltr Coumarin 153 /G8/ gelöst in Äthanol betrieben. Die Ausgangsleistung betrug ≈20-50 kW (Messung mit pyroelektrischem Detektor /G9/) bei einer Bandbreite von 0.54 $cm^{-1}$ (Messung in 2. Beugungsordnung des Spektrometers). Auf Einzelheiten zum Aufbau und der Justierung wird hier nicht eingegangen, Details hierzu finden sich in /41,42/.

## 4.3 Cadmiumdampfzelle

Das in Kp. 3.2.2 besprochene Meßprinzip erfordert die Bereitstellung eines homogenen Cd/He-Gemisches mit unterschiedlichem Mischungsverhältnis. Die Homogenität muß während der Meßdauer (bis 5h) auf 1% stabil sein. Da die Cd-Dichte von der Temperatur in der Wechselwirkungszone abhängt, ist entsprechend der Dampfdruckkurve zwischen 400 und 500°C eine Temperaturkonstanz besser als 1% notwendig.

Zu diesem Zweck wurde eine Edelstahlzelle (Fig. 4.3) /G10/ mit gekühlten Fenstern konstruiert. Sie besteht aus einem zentralen senkrecht angeordneten Zylinder und drei, T-förmig angeordneten, Seitenarmen. Der zentrale Zylinder wird auf einer Länge von etwa 10 cm homogen beheizt. Oberhalb der beheizten Zone ist eine Wasserkühlung zum Schutz des Plexiglasdeckels und zur Vermeidung von Diffusion von Cd in das Vakuum-Gasverteiler-System angebracht. Die Seitenarme werden ebenfalls gekühlt, um eine Erwärmung der Fenster auszuschließen.

Für das Eintrittsfenster wurde die Glassorte "Tempax" gewählt; für das Austrittsfenster in Vorwärtsrichtung wurde eine $MgF_2$-Scheibe /G11/ eingesetzt, um genügend Transmission bei 138 nm zu gewährleisten. Für das Fenster im - in Fig. 4.3 nicht sichtbaren - dritten Seitenarm wurde die Quarzglassorte "Suprasil" /G33/ verwendet. Zur Abdichtung wurden die Fenster mit Vitonringen auf die Auflagefläche gepreßt. In den Seitenarmen sind jeweils zwei bewegliche Edelstahlblenden (Ø=3 mm) eingebracht. Dadurch wird ein Beschlagen der Fenster durch konvektiven Cd-Transport wirkungsvoll vermieden.

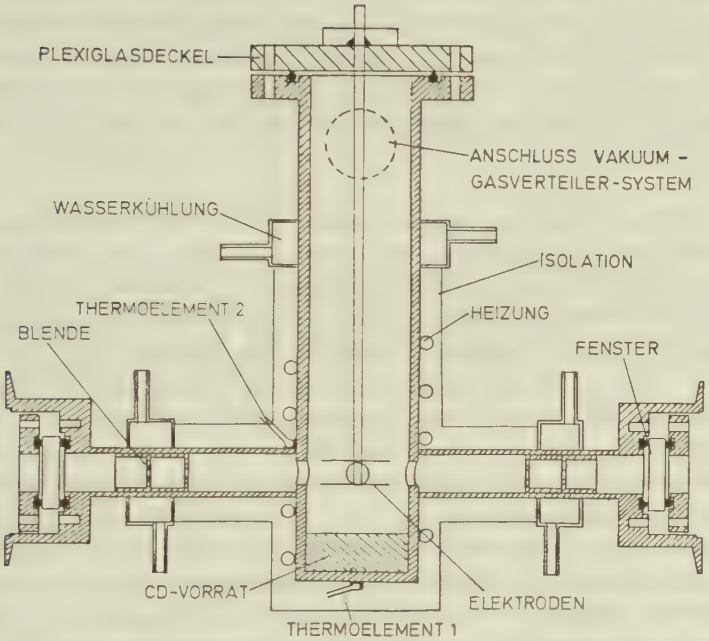


Fig. 4.3 Querschnitt der Edelstahlzelle zur Erzeugung von Cd-Dampf/Edelgas-Gemischen (nicht maßstabsgetreu).

Durch Positionierung dieser Blenden relativ zur beheizten Zone wird außerdem die Ausdehnung der Cd-Dampfschicht beeinflußt, da dadurch der Temperaturgradient zwischen zentralem Zylinder und der Wasserkühlung in den Seitenarmen verändert wird. Die inneren Blenden wurden 1 cm vom Rand des zentralen Zylinders entfernt positioniert; dadurch wurde gewährleistet, daß nur ein geringer Transport von Cadmium in die Seitenarme erfolgt. Die Cd-Schicht ist somit auf den inneren Bereich des Zylinders beschränkt (Ø=3 cm).

In Höhe der Wechselwirkungszone befinden sich für Ionisationsmessungen zwei Edelstahlplatten (20x10 $cm^2$); diese sind an zwei Edelstahlstäbe angeschweißt, die ihrerseits vakuumdicht durch den

Plexiglasdeckel geführt werden. Für die Messung der Ionisation wurde an das Elektrodenpaar eine Gleichspannung angelegt und die während eines Pulses erzeugte Ladungsträgermenge mit dem Gated-Integrator registriert. Um elektrische Störungen zu vermeiden, wurde als Spannungsquelle eine Reihenschaltung von mehreren 9V-Batterien verwendet.

Der zentrale Zylinder wurde ohmsch mit einem wendelförmig angebrachten Mantelheizelement /G13/ beheizt; um eine möglichst homogene Temperaturverteilung zu erreichen, ragte die beheizte Zone etwa 4 cm über die Höhe der Seitenarme hinaus. Zur thermischen Isolation von der Umgebung wurde Al-Oxid-Keramikwolle /G12/ verwendet. Die zeitliche Stabilisierung der Temperatur erfolgte mit einem Regler /G14/. Als Temperaturfühler diente ein Pt-Widerstand /G34/, der unterhalb des Cd-Vorrats in den Boden der Zelle eingelassen war. Die Regelzeit wurde < 1 sec gewählt; damit wurde eine Temperaturkonstanz von ca. 0.5% erzielt. Die Temperaturmessung erfolgte an dem Thermoelement 2 (Fig. 4.3), welches am Übergang zwischen Zylinder und einem Seitenarm angekittet ist. Dies erscheint sinnvoller als die Messung am Thermoelement 1, da sich konstruktionsbedingt ein vertikales Temperaturgefälle ausbildete. Deshalb liefert eine Messung am Thermoelement 1 einen zu hohen Wert.

Die Einstellung eines stationären Temperaturgleichgewichts wurde durch Beobachtung der stimulierten IR-Emission 1.04 µm auf dem Übergang $6\,^1S \rightarrow 5\,^1P$ kontrolliert, wobei $\lambda_1$ auf den Zweiphotonenübergang $5\,^1S \rightarrow 6\,^1S$ abgestimmt war. Es zeigte sich, daß eine konstante IR-Signalhöhe etwa 1h nach Einschalten der Heizung vorlag.

Vakuum-Gasverteiler-System

Die Zelle war permanent mit einem Vakuum-Gasverteiler-System (Fig. 4.4) verbunden. Dadurch war in einfacher Weise eine kontrollierte Einstellung eines bestimmten He-Drucks möglich; der He-Druck wurde mit einem Rohrfedermanometer /G15/ mit einer Genauigkeit von 2.5 Torr gemessen. Der Anschluß eines $N_2$-Vorrats

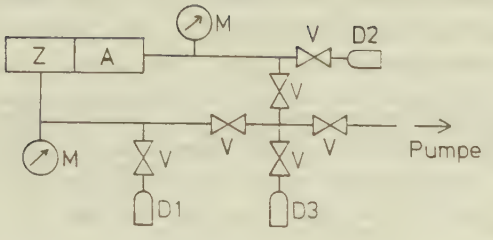


Fig. 4.4 Vakuum-Gasverteiler-System zur Versorgung der Cd-Zelle mit Helium und der Absorptionszelle mit Sauerstoff sowie zur Bereitstellung von Stickstoff zur Belüftung der Zellen.

erlaubte ein kurzzeitiges öffnen der Zelle zu Reinigungszwecken, ohne daß Wasserdampf in die Zelle eindrang. Der Anschluß einer Vakuumpumpe /G16/ ermöglichte, Restgase auf Partialdrücke unter $10^{-4}$ Torr auszuheizen. Der Anschluß eines $O_2$-Vorrats ermöglichte die definierte Einstellung des $O_2$-Partialdrucks in der Absorptionszelle.

## 4.4 Nachweiskette

Um Sättigung der Nachweiskette zu vermeiden, wurde eine $O_2$-Absorptionszelle an die Cd-Zelle angeflanscht. Diese besteht im wesentlichen aus dem Austrittsfenster der Cd-Zelle und einem in 2 cm Abstand eingesetzten weiteren $MgF_2$-Fenster. Diese Methode ist vorteilhaft aufgrund der näherungsweisen Frequenzunabhängigkeit des Absorptionskoeffizienten von $O_2$ um 140 nm /43/. Bei einem Wert des Absorptionskoeffizienten von etwa 300 $cm^{-1}$ bei 760 Torr betragt die Abschwächung der erzeugten Strahlung bei Drücken im Bereich 1-10 Torr etwa 0.4-0.0003.

Die erzeugte VUV-Strahlung wurde nach Passieren der $O_2$-Zelle in einem 0.75m-Spektrometer /G17/ von der Primärstrahlung getrennt. Zur Vermeidung von Absorptionsverlusten wurde das Spek-

trometer mit einer Vakuumpumpe /G18/ auf etwa $2 \times 10^{-5}$ Torr evakuiert; zur Messung diente ein Vakuummeter /G19/ an der Verbindung zwischen Spektrometer und $O_2$-Zelle.

Am Austrittsspalt des Spektrometers wurde ein solarblinder Multiplier /G20/ zur Messung der VUV-Strahlung angeflanscht. Die Spaltbreiten betrugen 3 mm; damit wurde sichergestellt, daß über die Bandbreite der erzeugten VUV-Strahlung integriert wurde.

Der Nachweis der VUV-Strahlung erfolgte zeitintegriert mittels eines Gated-Integrators /G21/ mit einer Torzeit von etwa 1 µsec. Zur Messung von Fluoreszenzkomponenten (vgl. Kp. 4.6 und 5.1) wurde das Anregungsvolumen auf den Eintrittsspalt des 1m-Spektrometers /G5/, das senkrecht zur optischen Achse angeordnet war (Fig. 4.2), abgebildet und nach spektraler Zerlegung mit einem Photomultiplier /G22/ nachgewiesen.

Zur Registrierung der kohärenten 1.04 µm-IR-Strahlung wurde zwischen $O_2$-Zelle und Vakuumspektrometer (Fig. 4.2) eine $MgF_2$-Teilerplatte eingesetzt; damit konnte die IR-Strahlung unter Umgehung des Spektrometers auf einem IR-empfindlichen Detektor /G27/ nachgewiesen werden. Die kollinear laufende Laserstrahlung wurde mit Farbglasfiltern /G28/ abgeblockt. Die Weiterverarbeitung der IR- und Fluoreszenzkomponenten erfolgte analog derjenigen der VUV-Strahlung.

Um die Linearität der Nachweiskette zu überprüfen, wurde vorab eine Messung der VUV-Intensität bei 138 nm in Abhängigkeit vom Druck in der $O_2$-Zelle durchgeführt. Die Linearität der Anzeige wurde dadurch nachgewiesen, daß die Meßkurve im gesamten Anzeigebereich den vom Beerschen Gesetz erwarteten exponentiellen Zusammenhang mit dem $O_2$-Druck liefert.

## 4.5 Mikroprozessorsystem

Das Mikroprozessorsystem (CPU: Motorola 6802) /G23/ diente zur Ansteuerung der beiden Laser und der Spektrometer, zur Ausgabe des Triggerimpulses für den Excimerlaser über ein Parallelinter-

face, zur Digitalisierung von bis zu 8 Meßkanalen mittels A/D Wandler plus Multiplexer sowie zur Ansteuerung eines integrierten, schnellen Samplingsystems /44/. Als Ein- und Ausgabemedien waren vorgesehen ein Fernschreiber /624/, Plotter /625/, Monitor /635/ sowie ein Magnetband /626/ zur Weiterverarbeitung der Daten auf DV-Anlagen.

Die Wellenlangenverstimmung der Spektrometer erfolgte durch direkte Ansteuerung ihrer internen Scanelektronik. Die Laser wurden dagegen über eine programmierbare Ansteuerelektronik /629/ mit 2-Phasenschrittmotoren /630/ verstimmt, die mittels Mikrometerschrauben mechanisch untersetzt wurden.

Die Registrierung der Meßsignale als Funktion einer Laserwellenlänge erfolgte durch schrittweise Verstimmung des Lasers. Nach jeweils m Schritten wird der Excimerlaser z-mal vom Mikroprozessor getriggert und anschließend über die z Einzelmessungen gemittelt. Üblicherweise wurden z=30 Einzelmessungen je Wellenlänge aufgenommen. Dieses Verfahren gilt sinngemäß auch für die Aufnahme von Meßsignalen in Abhängigkeit von der Spektrometerstellung. Die Schrittzahl m wird intern über einen festen Umrechnungsfaktor aus einem frei wählbaren Wellenlangenintervall in Einheiten von Angstroem berechnet. Bei Intervallängen entsprechend 1-2 Schritten treten daher Rundungsfehler auf. Um diese zu vermeiden, kann die Schrittzahl m 1 direkt eingestellt werden.

## 4.6 Kalibrierung der Laserwellenlängen

Die Abstimmung des Lasers 1 auf die Zweiphotonenresonanz $5\,^1S \rightarrow 6\,^1S$ erfolgte durch Messung der 1.04 µm IR-Strahlung des $6\,^1S \rightarrow 5\,^1P$ Übergangs. Dabei wurde die IR Anregung bei Verstimmung des Lasers über die Zweiphotonenresonanz aufgenommen und anschließend der Laser auf das Maximum der IR Anregung abgestimmt. Diese Messung wurde grundsätzlich bei einer relativ niedrigen Zellentemperatur (370°C, Messung am Thermoelement 2 (Fig. 4.3)) durchgefuhrt, um eine Verbreiterung und mögliche Einsattelung der IR-Anregungsfunktion durch Sättigung /24/ zu vermeiden.

Bei Einengung der Laserbandbreite mit dem Intracavity-Etalon /G6/ wurde folgendes Verfahren gewählt. Zuerst erfolgte die Justierung des Lasers mit Etalon. Danach wurde die Laserfrequenz gemäß obigem Verfahren ohne Etalon positioniert und das Etalon erneut eingesetzt; dieses wurde anschließend durch Verkippen auf maximale IR-Erzeugung eingestellt. Damit konnte auf eine synchrone Steuerung von Gitter und Etalon verzichtet werden.

Die Kontrolle der zeitlichen Konstanz der Intensität des Lasers 1 und seiner Abstimmung auf die Zweiphotonenresonanz erfolgte in folgender Weise. Bei der Abtastung der SFG-Profile wurde simultan die 229 nm Fluoreszenz auf dem Resonanzübergang $5\ ^1S \rightarrow 5\ ^1P$ fortlaufend registriert; die Fluoreszenzintensität ist allein von der Intensität $I_1$ und der Resonanzabweichung $\Delta\omega_1 := 2\omega_1 - \Omega_{5s6s}$ des Lasers 1 abhängig*, solange der zweite Laser nichtresonant zu einem der Übergänge $6\ ^1S \rightarrow n\ ^1P$ ist (s. unten). Die gemessene mittlere Fluoreszenzintensität nahm vom Beginn einer Messung bis zu ihrem Ende um ca. 5% ab. Da der eingesetzte Farbstoff (BiBuQ) aufgrund der hohen Pumpleistung bei längerem Betrieb teilweise zersetzt wurde, dürfte die Abnahme der Fluoreszenzintensität im wesentlichen auf die Verringerung der Laserausgangsleistung zurückzuführen sein.

Da beim Laser 2 der Wellenlängenvorschub pro Schritt des Schrittmotors geometriebedingt im Bereich 500-600 nm nur auf etwa 1% konstant ist, wurde bei allen Profilmessungen eine unabhängige Wellenlängeneichung mittels des Spektrometers /G5/ durchgeführt. Dazu wurde bei Verstimmungen bis 5 nm jeweils die Anfangs- und Endwellenlänge gemessen und linear interpoliert. Bei größeren Verstimmungen wurden mehrere (typisch: 2-5) Wellenlängenpositionen gemessen und jeweils zwischen 2 benachbarten Positionen linear interpoliert. Zur Absoluteichung wurde die Differenz der Laserwellenlänge zu derjenigen der Übergänge $6\ ^1S \rightarrow 11\ ^1P$ und $6\ ^1S \rightarrow 12\ ^1P$ ($\lambda \approx 5717$ bzw. 5599 Å) bestimmt. Dazu wurde aus-

*Dieser Effekt beruht auf der Besetzung des Zustands $6\ ^1S$ durch Zweiphotonenabsorption, von dem aus der Zustand $5\ ^1P$ durch verstärkte Spontanemission ($6\ ^1S \rightarrow 5\ ^1P$) besetzt wird.

genutzt, daß die simultan gemessene 229 nm Fluoreszenz ($5\,^1P \rightarrow 5\,^1S$) bei Verschiebung des Lasers 2 über diese Resonanzen Minima durchläuft*. Außerdem wurde dabei verstärkte Photoionisation beobachtet+. Damit konnten die jeweiligen Resonanzabweichungen $\omega_2-\Omega_{6snp}$ direkt bestimmt werden. Falls $2\omega_1=\Omega_{5s6s}$, wird damit auch die Resonanzabweichung der erzeugten Strahlung $\omega_3-\Omega_{5snp}=\omega_2-\Omega_{6snp}$ festgelegt.

Die Intensitätskonstanz des Lasers 2 wurde jeweils in Vorversuchen überprüft. Es wurden Abnahmen von typisch 2% innerhalb von 2 Stunden gefunden. Die Meßdauer für die einzelnen SFG-Profile erforderte ca. 30 min.

## 4.7 Justierung des Strahlengangs

Im Strahlengang des Lasers 1 befanden sich 2 dielektrisch beschichtete Spiegel /G31/, die zur Justierung des Laserstrahls dienten. Daran schloß sich eine 50 cm Linse an, womit der Laser schwach in die Zelle fokussiert wurde (konfokaler Parameter $b_1\simeq 20$ cm). Der 2. Laserstrahl wurde mit zwei Al-Spiegeln umgelenkt und mit einer 30 cm Linse fokussiert ($b_2\simeq 8$ cm). Die kollineare Zusammenführung beider Strahlen erfolgte mittels eines dielektrischen Spiegels /G31/, dessen Transmission bei 375 nm ca. 90% beträgt, und dessen Reflexionsgrad oberhalb 500 nm bei etwa 80% liegt.

Die Justierung erfolgte in 2 Schritten: Zuerst wurde der Laser 1 mittig durch die Zelle gefädelt; Kriterium dafür ist, daß keine Beschneidung durch die Blenden in der Zelle auftritt. Danach erfolgte die Feinanpassung des Laserstrahls an die optische Achse des Spektrometers durch Kontrolle der Abbildung des Strahls auf den Eintrittsspalt des Spektrometers. Zur Justierung der Bündel-

---

*Dies wird durch Absorption aus dem Zustand $6\,^1S$ verursacht.

+Dies ist mit einphotonenresonanter Überhöhung der Zweiphotonenionisation aus dem Zustand $6\,^1S$ zu erklären.

achse des Lasers 2 auf diejenige des Lasers 1 wurde vor dem Eintrittsfenster der Zelle eine Blende (Ø=0.5 mm) eingesetzt und die an der $MgF_2$-Teilerplatte reflektierten Strahlen auf einen Schirm projiziert. Eine grobe Justierung ist erreicht, sobald das Strahlenbündel von Laser 2 die Blende ohne Beschneidung passiert und mit dem Bündel von Laser 1 auf dem Schirm in Deckung gebracht ist. Eine Feinjustierung erfolgte nach dem Aufheizen der Zelle durch Maximierung des erzeugten VUV-Signals.

## 5. Ergebnisse für die Cadmium Hauptserie

Die Darstellung der Resultate gliedert sich entsprechend der in Kp. 3 dargestellten Meßmethode zur Bestimmung der Dipolmomente in 2 Teile. Vor der Auswertung dieser Größen wird jeweils ein quantitativer Test der SFG-Theorie in Kleinsignalnäherung (im weiteren mit SFGSS* abgekürzt) durchgeführt, welche Grundlage der Meßmethode ist.

### 5.1 SFG-Profile in optisch dünner Schicht

Die $|\bar{\chi}^{(3)}(\omega_3)|^2$-Profile wurden im Bereich der CdI Hauptserie $5\,^1S \rightarrow n\,^1P$, $11 \leq n \leq 28$, gemessen. Um sicherzustellen, daß Reabsorption vernachlässigbar ist, wurde vorab speziell das Linienprofil in der Umgebung des Übergangs $5\,^1S \rightarrow 12\,^1P$ simultan mit der Photoionisation und der 229 nm Fluoreszenz auf dem Übergang $5\,^1P \rightarrow 5\,^1S$ gemessen (vgl. Kp. 4.6). Die Messung wurde bei einer Cd-Teilchendichte von $1 \times 10^{16}\,cm^{-3}$ durchgeführt. Das Ergebnis ist in Fig. 5.1 dargestellt. Die gute Übereinstimmung bezüglich der Positionen der jeweiligen Extrema zeigt, daß die Resonanzabweichung des Maximums im SFG-Profil im Rahmen der Meßgenauigkeit ($\approx 0.3\,cm^{-1}$) vernachlässigbar ist.

#### 5.1.1 Test der SFG-Theorie

Fig. 5.2 zeigt das Ergebnis eines SFG-Spektrums im Bereich der Übergänge $5\,^1S \rightarrow n\,^1P$, $12 \leq n \leq 28$. In Übereinstimmung mit der Voraussage der SFGSS-Theorie zeigen die Profile der einzelnen Resonanzen einen dispersionsähnlichen Verlauf mit ausgeprägten Minima jeweils im langwelligen Flügel. Der höchste aufgelöste Zustand ist $28\,^1P$; höhere Zustände können im Prinzip durch Verringerung der Laserbandbreiten erreicht werden. Tieferliegende Zustände konnten aufgrund des beschränkten Verstellbereiches der Laserwellenlänge in der gleichen Messung nicht aufgenommen werden. Das Intensitätsverhältnis benachbarter Maxima und Minima sinkt stark

*SFGSS = Sum Frequency Generation in the Small Signal Limit

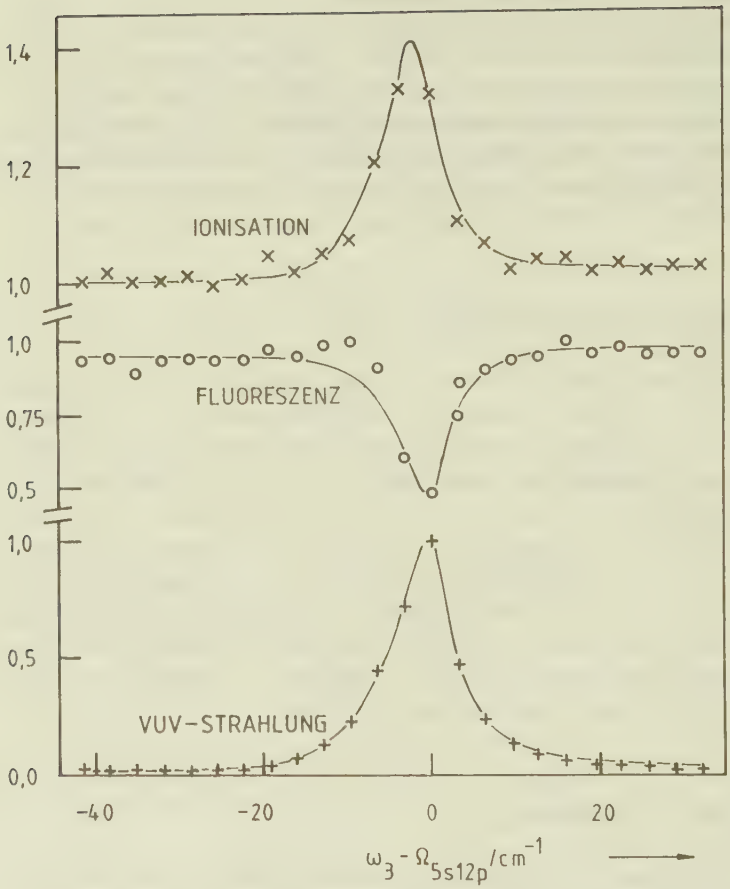


Fig. 5.1 Zur Bestimmung der Resonanzabweichung des Maximums im SFG-Profil in optisch dünner Schicht. Simultane Messung des SFG-Profils in der Umgebung des Cd Übergangs $5\ ^1S \rightarrow 12\ ^1P$ und der 229 nm Fluoreszenz ($5\ ^1P \rightarrow 5\ ^1S$) sowie der Photoionisation aus dem $6\ ^1S$ Zustand.

| | | |
|---|---|---|
| Cd-Teilchendichte | $1x10^{16} cm^{-3}$ | |
| Heliumdruck | 20 $Torr_{-1}$ | |
| Bandbreiten der Laser | 1.1 $cm^{-1}$ | (Laser 1) |
| | 0.5 $cm^{-1}$ | (Laser 2) |

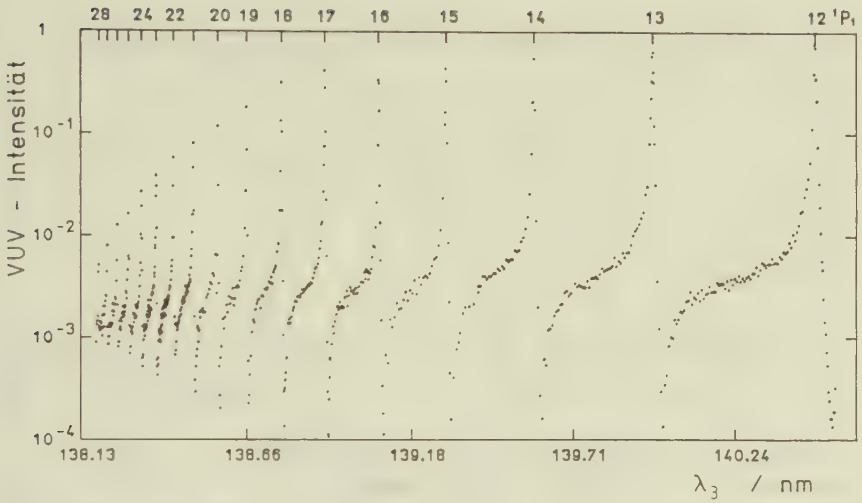


Fig. 5.2 SFG-Spektrum im Bereich der Cd übergange 5 $^1S$ -> n $^1P$ im Bereich n=12-28.

| | | |
|---|---|---|
| Cd-Teilchendichte | $1\times10^{16}cm^{-3}$ | |
| Heliumdruck | 20 Torr | |
| Bandbreiten der Laser | 1.1 $cm^{-1}$ | (Laser 1) |
| | 0.5 $cm^{-1}$ | (Laser 2) |

ab oberhalb von n≈20, wo ihr Frequenzabstand vergleichbar wird mit der instrumentellen Breite (≈ 1.4$cm^{-1}$) (vgl. Anhang A, Tab. A1).

Fig. 5.3 zeigt eine gesonderte Messung in der Umgebung der Übergänge 5 $^1S$ -> 11 $^1P$ und 5 $^1S$ -> 12 $^1P$, wobei die Bandbreite des Lasers 1 auf ≲0.5 $cm^{-1}$ reduziert war. Im ansteigenden langwelligen Flügel wurden jeweils kleine Maxima aufgelost, welche als Triplettzustande 11 $^3P$ und 12 $^3P$ identifiziert wurden. Die gemessenen Frequenzabstande zu den jeweiligen Singulettzustanden stimmen besser als 1% mit den theoretischen Werten /45/ überein. Die Auflosung der Triplettzustande wird wesentlich durch die Verringerung der Bandbreite des Lasers 1 ermöglicht. Dies wird

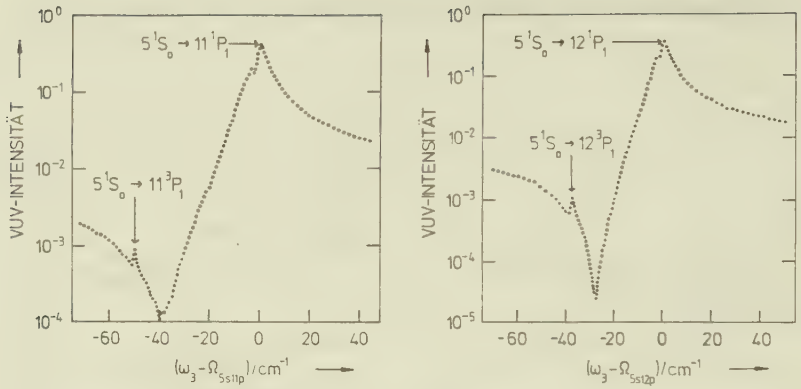


Fig. 5.3 Zur Nachweisbarkeit von Singulett - Triplett Übergängen. SFG-Profile in der Umgebung der Cd Übergänge $5\,^1S \rightarrow 11\,^{1,3}P$ und $5\,^1S \rightarrow 12\,^{1,3}P$ bei Einengung der Bandbreite des Lasers 1 auf $\lesssim 0.5\ cm^{-1}$.

| | | |
|---|---|---|
| Cd-Teilchendichte | $5.5\times10^{16}\,cm^{-3}$ | |
| Heliumdruck | 100 Torr | |
| Bandbreiten der Laser | $\lesssim 0.5\ cm^{-1}$ | (Laser 1) |
| | $0.5\ cm^{-1}$ | (Laser 2) |

belegt durch Vergleich mit einer weiteren Messung (Fig. 5.4) bei einer Bandbreite von etwa $1\ cm^{-1}$ (FWHM), wo der Triplettpeak nicht in Erscheinung trat.

Zum Test der SFGSS-Theorie wurde $|\bar{\chi}^{(3)}(\omega_3)|^2$ unter Annahme monochromatischer Laserfelder mittels Gl. (2.6) für den Übergang $5\,^1S \rightarrow 12\,^1P$ berechnet. Dabei wurden für die $x_n$ im Bereich n=5-11 die Werte aus Tab. A2,a eingesetzt und im Bereich n=12-28 die nach der eigenen Methode bestimmten Werte (Tab. A3, zweite Spalte); die $x_n$ im Bereich $n \geq 29$ wurden nach Gl. (A9) abgeschätzt. Die Linienbreite $\Gamma_{5s12p}$ des Übergangs $5\,^1S \rightarrow 12\,^1P$ wurde durch Anpassung des berechneten an das gemessene SFG-Profil bestimmt; dazu wurde $\Gamma_{5s12p}$ solange variiert, bis Übereinstimmung der normierten Profile im kurzwelligen Flügel bei einer Verstimmung von $60\ cm^{-1}$ erzielt war. Der resultierende Wert $1.2\ cm^{-1}$

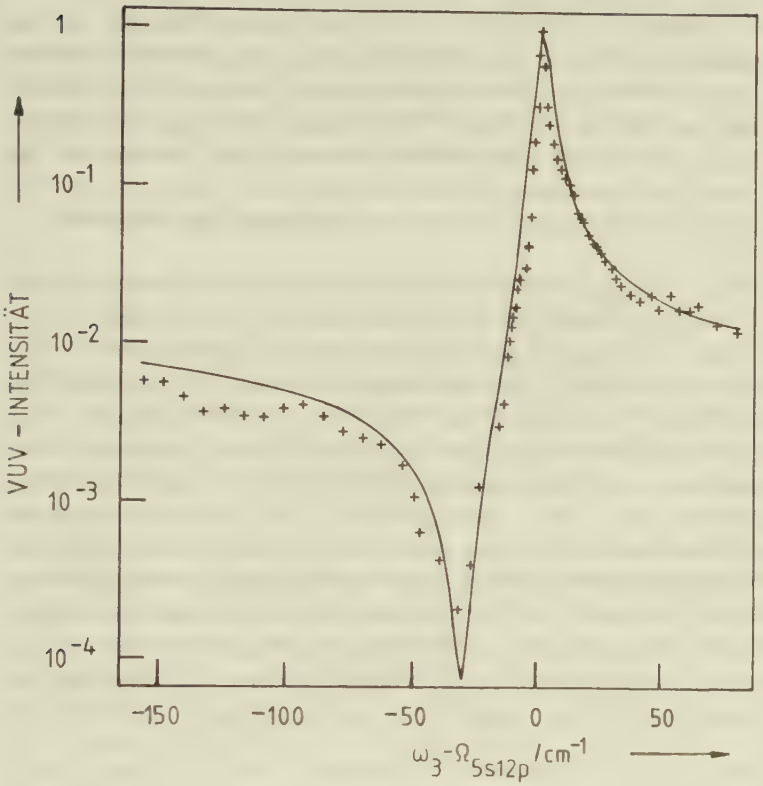


Fig. 5.4 Test der Kleinsignaltheorie des SFG-Prozesses. Normierte SFG-Profile in der Umgebung des Cd Übergangs $5\ ^1S \rightarrow 12\ ^1P$.

——— $|\chi^{(3)}(\omega_3)|^2$-Profil gemäß Gl. (2.5). Anpassung an die Messung bei 60 cm$^{-1}$ im hochfrequenten Flügel durch Variation der Linienbreite $\Gamma_{5s12p}$.

+ + + Messung

| | | |
|---|---|---|
| Cd-Teilchendichte | $1 \times 10^{16}$ cm$^{-3}$ | |
| Heliumdruck | 20 Torr | |
| Bandbreiten der Laser | 1.1 cm$^{-1}$ | (Laser 1) |
| | 0.5 cm$^{-1}$ | (Laser 2) |

stimmt näherungsweise überein mit der instrumentellen Breite $\approx 1.4\ cm^{-1}$ (HWHM), die durch Addition der Bandbreiten der beiden Laser abgeschätzt wurde. Diese Übereinstimmung rechtfertigt den Ansatz monochromatischer Anregung mit einer effektiven Linienbreite bei der Berechnung des $|\bar{\chi}^{(3)}(\omega_3)|^2$-Profils (vgl. Diskussion in Kp. 2.2). Die annähernde Übereinstimmung der Intensität im Minimum und des gesamten SFG-Profilverlaufs (vgl. Fig. 5.4) demonstriert die Gültigkeit der übrigen Annahmen der Theorie.

Nach der Theorie erwartet man in optisch dünner Schicht $\alpha_3 L << 1$ eine Unabhängigkeit des Abstands $\Delta\omega_n$ zwischen Interferenzminimum und zugehörigem Maximum von Versuchsparametern. Zum Test wurde speziell $\Delta\omega_{12}$ aus den beiden Messungen in Fig. 5.3 und 5.4 ausgewertet, die sich in den Teilchendichten für Cadmium und Helium stark unterscheiden (vgl. Legenden zu den Fign. 5.3,4). Zur Auswertung der Positionen der Minima wurde eine glättende Splineinterpolation /38/ durchgeführt, um Signalschwankungen durch den Rauschuntergrund auszugleichen. Bei der Messung mit der höheren Cd-Teilchendichte (Fig. 5.3) wurde wegen der Einsattelung im SFG-Profil die Position der Resonanz mit derjenigen des Minimums in der simultan gemessenen Anregungsfunktion der 229 nm Fluoreszenz identifiziert. Die resultierenden $\Delta\omega_{12}$-Werte aus beiden Messungen, 27.6 bzw. 27.4 $cm^{-1}$, stimmen bis auf 1% überein.

## 5.1.2 Dipolmomentprodukte

Die Auswertung der Matrixelementprodukte $x_n$ im Bereich n=11-28 erfolgte mit Hilfe des gekoppelten, inhomogenen Gleichungssystems (3.1) aus den in Kp. 5.1.1 bestimmten $\Delta\omega_n$. Das Lösungsverfahren für dieses System ist in Anhang A beschrieben. Zur Berechnung der Koeffizienten wurden die Termlagen aus Absorptionsmessungen von Tilford /45/ entnommen. Die beiden Beiträge zur Inhomogenität, nämlich $\bar{\chi}_{1n}$ und $\bar{\chi}_{un}$ (Gln. (3.3,4)), wurden folgendermaßen berechnet. $\bar{\chi}_{1n}$ wurde aus theoretischen Oszillatorenstärken $f_{5sn'p}$, $f_{6sn'p}$ der Übergänge $5\ ^1S \rightarrow n'\ ^1P$ und $6\ ^1S \rightarrow n'\ ^1P$, n'=5-10, (Zilitis /46/, Tab. A2,a) gewonnen. Die Vorzeichen der

Produkte $x_{n'} := \mu_{6sn'p}\mu_{n'p5s}$, $n'=5-8$, wurden Angaben von Schwarz /47/ entnommen (Tab. A2,b). Die diskrete Summe in $\bar{\chi}_{un}$, $n'\geq 29$, wurde mittels Gl. (A9) abgeschätzt. Zur Abschätzung des Kontinuumsbeitrags wurden die unbekannten gebunden-frei Matrixelemente $\mu_{6s\infty p}$ durch $\mu_{5s\infty p}$ ersetzt, welche ihrerseits aus dem Photoionisationsquerschnitt berechnet wurden /48/.

Ergebnisse und Diskussion

Die resultierenden Matrixelementprodukte $x_n$, $n=11-28$, sind in Fig. 5.5 und tabellarisch in Anhang A (Tab. A3) dargestellt. Sie schließen gut an die berechneten $x_n$, $n\leq 11$, an (Tab. A2, Anhang A). Oberhalb $n\approx 15$ liegen die Meßpunkte auf einer Geraden mit der Steigung -3. Dies weist daraufhin, daß sowohl $\mu_{5snp}$ als auch $\mu_{6snp}$ in Übereinstimmung mit der theoretischen Gesetzmäßigkeit für Rydbergübergänge $\sim n^{*-3/2}$ sind.

Der Einfluß der Beträge der $x_{n'}$, $n'=5-10$, auf die ausgewerteten $x_n$ im Bereich $n=11-28$ wird demonstriert durch Ersetzen der Zilitis-Daten /46/ durch diejenigen von Schwarz /47/. Das Ergebnis (Anhang A, Tab. A3, Spalte 5) zeigt, daß dann die $x_n$ in diesem Bereich um 20-30% angehoben werden.

Demgegenüber haben die Vorzeichen der $x_{n'}$, $n'=5-10$, einen viel stärkeren Einfluß. Verwendet man speziell für $x_5$ das positive Vorzeichen, werden die $x_n$, $n=11-28$, um mehr als einen Faktor 2 angehoben. Dies macht sich in einem deutlichen Sprung bei $n=11$ zwischen den rein theoretischen Daten und den nach dem semiempirischen Verfahren dieser Arbeit gewonnenen Daten bemerkbar (vgl. Fig. 5.5).

Der abgeschätzte Kontinuumsbeitrag trägt etwa 1% zu $\bar{\chi}_{un}$, $n=11-28$, bei und hat daher nur einen geringen Einfluß auf die $x_n$. Das somit von den diskreten hochliegenden Zuständen dominierte $\bar{\chi}_{un}$ trägt seinerseits 1-50% zur gesamten Inhomogenität bei. Die Abschätzung von $\bar{\chi}_{un}$ liefert jedoch einen zu großen Wert, da bei der Extrapolation mittels Gl. (A9) mit $x_{11}$ ein Bezugspunkt gewählt wurde, wo $x_n$ noch stärker als $\sim n^{*-3}$ abfällt (vgl. Fig. 5.5).

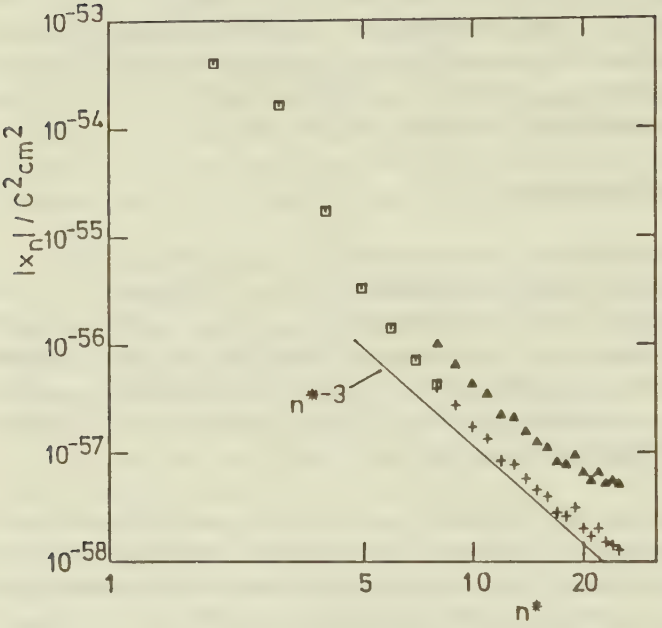


Fig. 5.5 Doppeltlogarithmische Darstellung von $|x_n| := |\mu_{6snp}\mu_{np5s}|$ gegen die effektive Hauptquantenzahl $n^* = n - 3.05$ im Bereich n=5-28.

□ □ □ Berechnung aus theoretischen f-Werten (Tab. A2, Anhang A).

+ + + Semiempirische Methode dieser Arbeit mit $x_5 < 0$.

Δ Δ Δ Semiempirische Methode dieser Arbeit mit $x_5 > 0$.

Dies hat zur Folge, daß die $x_n$ oberhalb $n \approx 25$ systematisch zu hoch liegen. Diese Anhebung wird verstärkt, falls das falsche Vorzeichen für $x_5$ verwendet wird, da dann $\bar{\chi}^{(3)}_{NR}$ größer wird.

## 5.2 SFG-Profile in optisch dicker Schicht

Die Profile in optisch dicker Schicht wurden in der Umgebung der Cd Übergänge $5\ ^1S \rightarrow 11\ ^1P$ und $5\ ^1S \rightarrow 12\ ^1P$ gemessen.

Dabei erfolgte die Wahl der Teilchendichten für Cd und He aufgrund der in Kp. 4, S. 34 diskutierten Kriterien. Ausgehend von einem maximal einstellbaren He-Druck von 750 Torr ergibt sich aus der Forderung $r \approx 1$ für das Intensitätsverhältnis ($\Delta k_{NR} \approx 0$) mittels der Gl. (2.19) eine obere Grenze für die Cd-Teilchendichte von etwa $1.5 \times 10^{17} cm^{-3}$. Bei einer Schichtlänge von $\approx 3cm$ und $f_{5s12p} \approx 0.0017$ folgt dann aus den numerischen Rechnungen (vgl. Fig. 3.2) für den Abstand der Maxima $\Delta \approx 6cm^{-1}$; dieser Wert ist um etwa einen Faktor 4 größer als die instrumentelle Breite $\approx 1.4\ cm^{-1}$ (vgl. Kp. 5.1.1). Zum Test der Theorie wurden die Messungen jedoch bei der kleineren Cd-Teilchdichte $\approx 5 \times 10^{16} cm^{-3}$ (entsprechend 430°C Zellentemperatur) durchgeführt; in diesem Fall erhält man $r \approx 1$ bereits bei einem He-Druck von $\approx 200$ Torr und daraus $\Delta \approx 3\ cm^{-1}$.

Die Abtastung der Profile erfolgte mit der minimalen Schrittweite der Lasersteuerung von $\approx 0.2\ cm^{-1}$. Gemaß obiger Abschätzung ist daher die $\Delta$-Bestimmung mit maximal $\approx 6\%$ Genauigkeit möglich.

Um einen Vergleich der SFG-Profile beider Übergänge zu ermöglichen, wurden diese nacheinander in einem Meßzyklus bei festem He-Druck aufgenommen. Die Messung erfolgte bei 5 verschiedenen He-Drücken in der Reihenfolge 750, 400, 200, 100 und 20 Torr. Dabei ist zwischen jeder Messung ein kurzzeitiges öffnen der Verbindung Zelle-Vakuum Gasverteilersystem während des Betriebs erforderlich. Dabei ist nicht auszuschließen, daß der Cd-Dampf teilweise mit abgelassen wird; um systematische Fehler durch die dabei mögliche Verminderung der Cd-Dichte vor Wiedereinstellung des Gleichgewichts auszuschließen, wurde speziell bei dem Übergang $5\ ^1S \rightarrow 12\ ^1P$ eine 2. Meßreihe durchgeführt, in der die Variation des Heliumdrucks in anderer Reihenfolge, nämlich 200, 20, 100, 400 und 750 Torr erfolgte.

5.2.1 Test der SFG-Theorie

Zum Test der SFGSS-Theorie wurde die Variation der SFG-Profile mit der He-Dichte bei den Übergängen $5\ ^1S \rightarrow 11\ ^1P$ und $5\ ^1S \rightarrow 12\ ^1P$ näher untersucht.

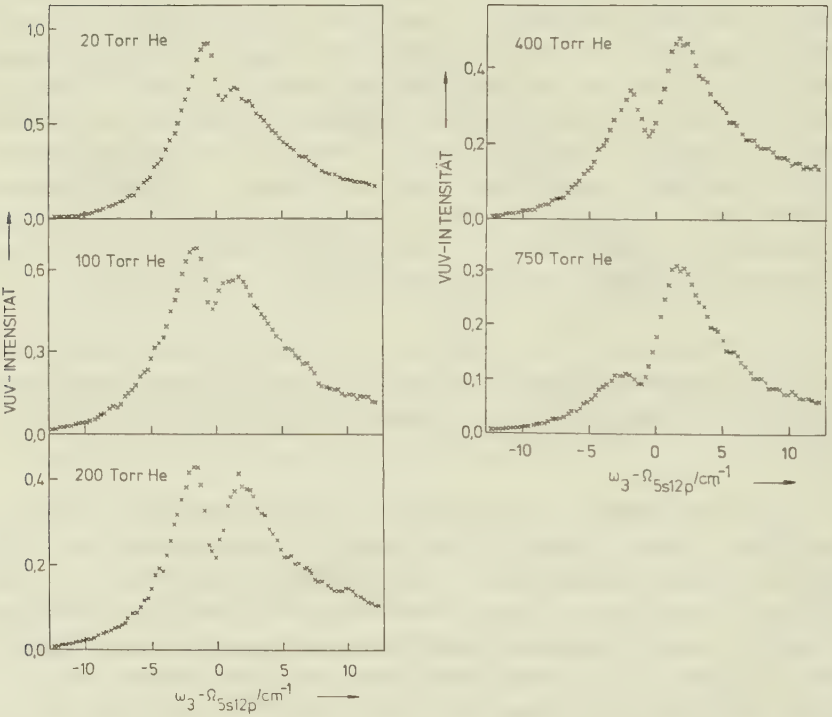


Fig. 5.6 SFG-Profile in optisch dicker Schicht in der Umgebung des Cd Übergangs $5\ ^1S \rightarrow 12\ ^1P$ bei verschiedenen Heliumdrücken.

| | | |
|---|---|---|
| Cd-Teilchendichte | $5.5 \times 10^{16}$ cm$^{-3}$ | |
| Bandbreiten der Laser | 1.1 cm$^{-1}$ | (Laser 1) |
| | 0.5 cm$^{-1}$ | (Laser 2) |

Die Fign. 5.6 und 5.7 zeigen die Meßresultate. Bei beiden Übergängen weisen die Profile die nach der Theorie erwartete Einsattelung mit einem deutlichen Minimum nahe der Resonanz auf. In qualitativer Übereinstimmung mit der Theorie sind außerdem folgende Befunde: 1. Der Abstand der Maxima Δ und deren Intensi-

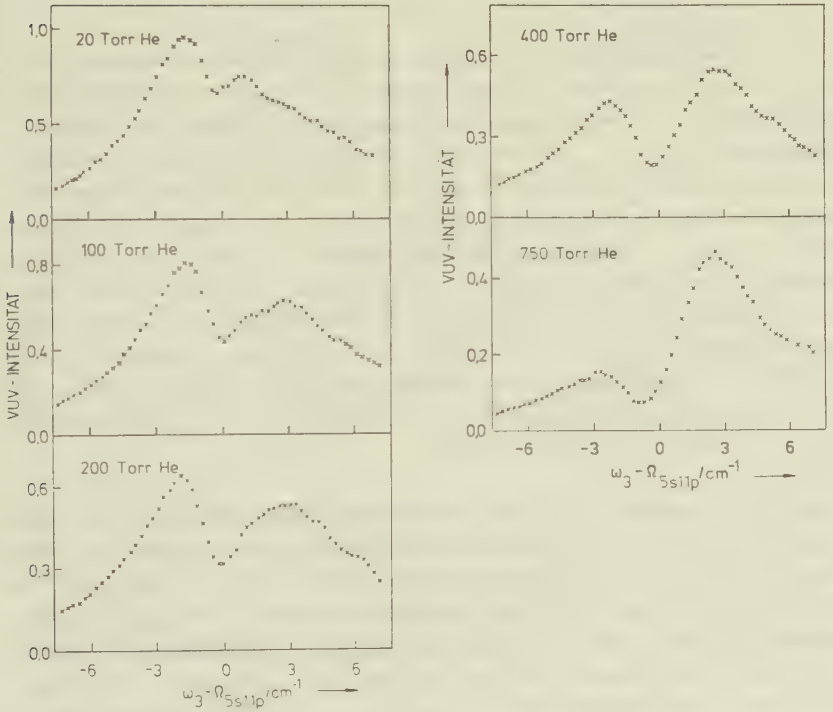


Fig. 5.7 SFG-Profile in optisch dicker Schicht in der Umgebung des Cd Übergangs $5\,^1S \rightarrow 11\,^1P$ bei verschiedenen Heliumdrücken. Versuchsparameter s. Legende zu Fig. 5.6.

tätsverhältnis r nehmen mit wachsendem Heliumdruck zu; die Variation von $r(n_{He})$ ist besonders auffällig. 2. Bei festem He-Druck unterscheiden sich die r-Werte der beiden Übergänge nur im Rahmen der Fehlertoleranzen (vgl. Fig. 5.8). 3. Die Δ-Werte des Übergangs $5\ ^1S \rightarrow 11\ ^1P$ liegen systematisch über denjenigen des Übergangs $5\ ^1S \rightarrow 12\ ^1P$. 4. Der Wechsel von $r<1$ nach $>1$ tritt zwischen 200 und 400 Torr He auf.

Zum quantitativen Vergleich mit der Theorie wurde die Variation der SFG-Profilparameter Δ und r mit der He-Dichte näher untersucht.

Zur Auswertung der Parameter wurden Splinefunktionen /38/ durch die gemessenen Profile gelegt. Die zur Festlegung der Splinefunktionen benötigten Fehlergrenzen für die SFG-Signalschwankungen $\delta I_3/I_3$ wurden aus den statistischen Intensitätsschwankungen von Laser 2 und der simultan mit dem SFG-Signal gemessenen 229 nm Fluoreszenz abgeschätzt. Es ergaben sich, abhängig von $n_{He}$, für $\delta I_3/I_3$ Werte zwischen 5 und 10%. Dementsprechend liegt die Unsicherheit von $r=I_b/I_r$ zwischen 10 und 20%. Die Unsicherheit bei Δ wird durch die minimale Schrittweite der Lasersteuerung $\simeq 0.2\ cm^{-1}$ bedingt und beträgt demgemäß etwa $0.4\ cm^{-1}$. Die resultierenden Δ-Werte liegen im Bereich $2.3\text{-}5\ cm^{-1}$ (Fig. 5.8); sie sind damit deutlich größer als die instrumentelle Breite $\simeq 1.4\ cm^{-1}$ (vgl. Fig. 5.9).

Die SFG-Profile $I_3(\omega_3)$ bei Breitbandanregung wurden auf der Grundlage der Gl. (2.31) berechnet. Die dort implizit auftretenden Profile und die darin eingehenden atomaren Daten für Cd und He sowie die Werte für die Versuchsparameter Schichtlänge und Bandbreite des Lasers 1 sind in Anhang B angegeben. Die in Gl. (2.31) auftretenden beiden unbekannten Parameter, Cd-Teilchendichte und Oszillatorenstärke $f_{5snp}$, n=11,12, wurden durch das in Kp. 5.2.2 näher beschriebene Fit-Verfahren gewonnen.

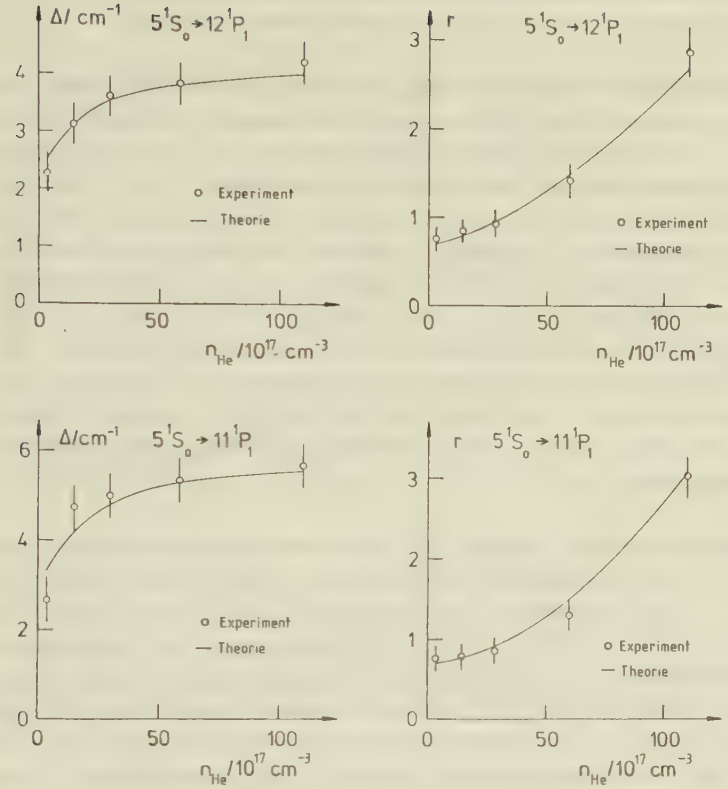


Fig. 5.8 Test der Kleinsignaltheorie des SFG-Prozesses. Experimentelle und berechnete SFG-Profilparameter Δ und r für die Cd Übergänge 5 $^1$S -> 11 $^1$P und 5 $^1$S -> 12 $^1$P als Funktionen der Heliumdichte. Versuchsparameter s. Legende zu Fig. 5.6.

In Fig. 5.8 sind die berechneten und gemessenen Funktionen $r(n_{He})$ und $\Delta(n_{He})$ zum Vergleich dargestellt. Hinsichtlich $r(n_{He})$ erhält man Übereinstimmung innerhalb der Fehlertoleranzen für beide Übergänge 5 $^1$S -> 11 $^1$P und 5 $^1$S -> 12 $^1$P. Diese Feststellung gilt auch für $\Delta(n_{He})$ im Bereich großer $n_{He}$, systematische Abweichungen treten bei kleinen $n_{He}$ auf; dies ist zu erklären mit

dem stark asymmetrischen Profilverlauf im hochfrequenten Flügel, der die Auswertung der Position des Maximums verfälscht.

Insgesamt zeigt die gute Übereinstimmung mit der Rechnung, daß die dort gemachten Voraussetzungen näherungsweise erfüllt sind. Dies gilt für die Kleinsignalnäherung ebenso wie für die Annahme eines homogenen Mediums definierter Schichtlänge (vgl. Kp. 2). Insbesondere kann die Vernachlässigung der Anregung des Mediums (Besetzung angeregter Zustände) im Rahmen der Kleinsignalnäherung als gute Näherung betrachtet werden; ein durch die Anregung verändertes Mismatch $\Delta k(\omega_3)$, das in einer Änderung der Profilparameter resultieren würde, konnte nicht beobachtet werden. Auch der Einfluß der Abweichung von der Homogenität der Cd-Schicht auf $\Delta k(\omega_3)$, der bereits in /49/ speziell für den Fall optisch dünner Schicht diskutiert wurde, war beim Vergleich der Profilparameter nicht beobachtbar.

Für einen empfindlicheren Test des theoretischen Ansatzes muß man jedoch den gesamten Profilverlauf näher betrachten. In Fig. 5.9 sind gemessene und berechnete SFG-Profile für den Übergang 5 $^1$S -> 12 $^1$P zum Vergleich aufgetragen. Sie zeigen gute Übereinstimmung im niederfrequenten Linienflügel sowie hinsichtlich des Kontrasts im Zentrum. Dagegen ist der Abfall des gemessenen Profils im hochfrequenten Linienflügel zu gering im Vergleich mit dem theoretischen Verlauf. Der Grund hierfür wird im Ansatz lorentzförmiger Profile für $\alpha_3(\omega_3)$ und $|\chi^{(3)}(\omega_3)|^2$ sowie eines Dispersionsprofils für $\Delta k(\omega_3)$ vermutet. Dieser Ansatz ist jedoch nur im Impaktbereich dieser Profile gut erfüllt /50/. Die Profilform in den quasistatischen Flügeln wird durch das Wechselwirkungspotential des Systems bestimmt, was allgemein zu einer Abweichung von der Lorentzform führt. Nach /50/ führt speziell beim System Helium-Metallatom die Stoßwechselwirkung allgemein zu Profilen, die im hochfrequenten Flügel langsamer als lorentzförmig abfallen. Ein derartiges Verhalten wurde bereits bei der Anregungsfunktion für Zweiphotonenabsorption auf dem Cd Übergang 5 $^1$S -> 6 $^1$P beobachtet /51/.

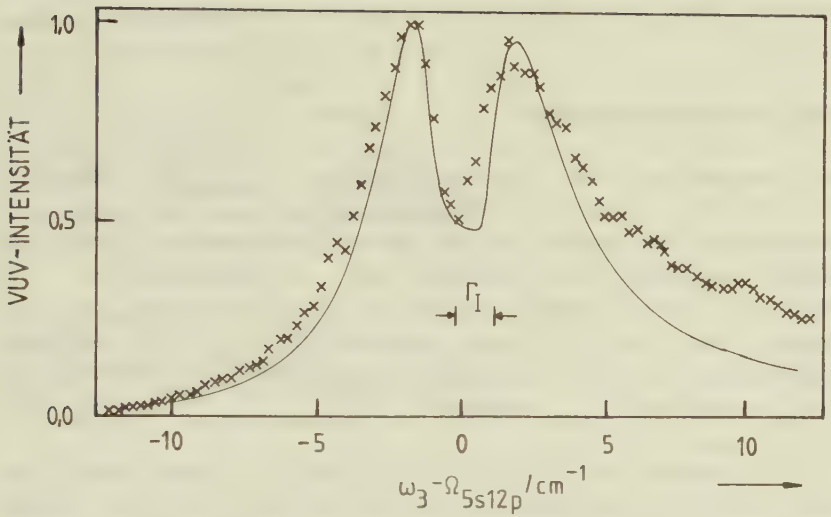


Fig. 5.9 Test der Kleinsignaltheorie des SFG-Prozesses. SFG-Profile in der Umgebung des Cd Übergangs $5\,^1S \rightarrow 12\,^1P$. $\Gamma_I \cong 1.4$ cm$^{-1}$ ist die instrumentelle Breite (vgl. Kp. 5.1.1).

x x x Messung bei 200 Torr He. Versuchsparameter wie in Legende zu Fig. 5.6.

——— Rechnung für Breitbandanregung (vgl. Kp. 2.2, Gl. (2.31)).

Die Fign. 5.6 und 5.7 zeigen einen monotonen Abfall der SFG-Maxima mit zunehmender Heliumdichte. Dieser Effekt kann qualitativ durch die Zunahme der Stoßbreiten der beteiligten Übergänge $5\,^1S \rightarrow 6\,^1S$ und $5\,^1S \rightarrow n\,^1P$, n=11,12, mit $n_{He}$ folgendermaßen erklärt werden. Gemäß den Gln. (2.28,29) sind die Maxima der Profile $\bar{\chi}_1^{(3)}(2\omega_1)$ und $\bar{\chi}_2^{(3)}(\omega_3)$ umgekehrt proportional den Stoßbreiten $\Gamma_S(5s \rightarrow 6s)$ bzw. $\Gamma_S(5s \rightarrow np)$, die ihrerseits gemäß Gl. (B3) (Anhang B) proportional zu $n_{He}$ sind. Dies führt nach Gl. (2.31) zu einer Abnahme der Maxima in den $I_3$-Profilen, sobald diese Stoßbreiten mit wachsendem $n_{He}$ vergleichbar werden mit den Laser-

bandbreiten $\Gamma_{L1}$, $\Gamma_{L2}$. Aus der Abschätzung der Linienbreiten (Anhang B) ergibt sich daraus ein kritischer Heliumdruck von etwa 200 Torr. Dies ist in Übereinstimmung mit der Beobachtung.

## 5.2.2 Oszillatorenstärken

Die Auswertung der Oszillatorenstärken $f_{5snp}$ der Übergänge $5\ ^1S \rightarrow n\ ^1P$, n=11,12, erfolgte mittels des in Kp. 3.2.1 beschriebenen Verfahrens aus den SFG-Profilparametern $\Delta$ und r für diese Übergänge als Funktionen der He-Teilchendichte $n_{He}$ (Fig. 5.8). Dazu wurde zunächst die Teilchendichte $N_{Cd}$ aus der Messung von $r(n_{He})$ für den Übergang $5\ ^1S \rightarrow 12\ ^1P$ bestimmt. Anschließend wurde das Produkt $N_{Cd}f_{5snp}$ aus der Messung von $\Delta(n_{He})$ und daraus $f_{5snp}$ bestimmt.

Die Resultate für n=11,12 sind in Tab. 5.1 aufgelistet. Der Wert für $N_{Cd}$ liegt etwa 20% über demjenigen aus der Dampfdruckkurve. Dazu ist zu bemerken, daß bei der Messung der Temperatur in der Wechselwirkungszone eine Unsicherheit von etwa 5% vorliegt; dies führt gemäß der Dampfdruckkurve bei $\simeq 430^{\circ}C$ zu einem Fehler von ca. 30% bei der $N_{Cd}$-Bestimmung. Der $f_{5s11p}$-Wert stimmt im Rahmen der Fehlertoleranzen mit dem Literaturwert /46/ überein. Für den Übergang $5\ ^1S \rightarrow 12\ ^1P$ stellt das Resultat dieser Arbeit den bislang einzigen bekannten $f_{5s12p}$-Wert dar; um eine Aussage über die Zuverlässigkeit dieses Wertes zu ermöglichen, wurde daher eine Abschätzung für $f_{5s12p}$ durch Extrapolation aus dem $f_{5s11p}$-Werts mittels $f_{5s12p}=f_{5s11p}((11-\delta)/(12-\delta))^{-3}$ durchgeführt. Der Vergleich des Schätzwerts mit dem Meßresultat zeigt näherungsweise Übereinstimmung (vgl. Tab. 5.1).

Tab. 5.1 Oszillatorenstärken der Übergänge $5\,^1S \rightarrow n\,^1P$, n=11,12, und Cd-Dichte aus dieser Arbeit und anderen Methoden.

| n | $f_{5snp}$ | |
|---|---|---|
| | diese Arbeit | Theorie |
| 11 | 0.00243(18) | 0.00226 |
| 12 | 0.00182(14) | 0.00174 |

| $N_{Cd}/cm^{-3}$ | |
|---|---|
| diese Arbeit | Dampfdruck-kurve /39/ |
| $(6.5\pm0.3)\times10^{16}$ | $5.5\times10^{16}$ |

## 5.2.3 Fehlerdiskussion

Die Resultate der $N_{Cd}$- und $f_{5snp}$-Bestimmung sind mit Fehlern behaftet, die sowohl von den statistischen Meßfehlern der SFG-Profilparameter $\Delta$ und r, als auch von den Unsicherheiten der Versuchsparameter (He-Dichte, Schichtlänge, Laserbandbreiten) und der Systemparameter (Linienbreiten $\Gamma_{5s6s}$ und $\Gamma_{5snp}$, Koeffizienten $C_1$ und $C_2$ der nichtresonanten Beiträge von Cd und He zum Mismatch in Gl. (2.19)) herrühren, die bei der numerischen Berechnung der SFG-Profile eingehen.

Zur Abschätzung der Fehlerfortpflanzung wurden auf der Grundlage der SFGSS-Theorie die Profilparameter $\Delta$ und r als Funktionen der einzelnen Versuchs- und Systemparameter berechnet (vgl. Kp. 3.2). Die Berechnung erfolgte ceteris paribus ausgehend von dem in der Legende zu Fig. 3.2 angegebenen Standardparametersatz; deren Resultate sind in Fig. 3.2 dargestellt.

Die Fortpflanzung der statistischen Meßfehler $\delta\omega$, $\delta r$ bei gegebenen Versuchs- und Systemparametern ist aus den Fign. 3.2,a und

3.2,c zu entnehmen. Für $\delta\omega$ und $\delta r$ ergaben sich aus den Signalschwankungen innerhalb der gemessenen SFG-Profile Schätzwerte von 3 bzw. 2%. Daraus resultieren relative Fehler von 5% für $N_{Cd}$ und 8% für $f_{5snp}$ (vgl. Tab. 5.1).

Zur Abschätzung des Einflusses der Unsicherheiten bei den Versuchs- und Systemparametern wurden, ausgehend von dem Standardparametersatz, zunächst die daraus resultierenden $\delta\omega$ und $\delta r$ den Fign. 3.2,b, 3.2,d und 3.2,e entnommen. Daraus erfolgte die Abschätzung von $\delta N_{Cd}$ und $\delta f$ mittels der Fign. 3.2,a und 3.2,c.

Fehler bei der $N_{Cd}$-Bestimmung

Die Cd-Dichte wurde aus der gemessenen Funktion $r(n_{He})$ mittels Gl. (3.7) ausgewertet. Dementsprechend wirken sich Fehler in L und $f_{5snp}$ praktisch nicht aus. Aus dem Fehler bei der Temperaturmessung ergibt sich mittels der idealen Gasgleichung 5% Relativfehler der He-Dichtebestimmung. Dies liefert gemäß der Fig. 3.2,c einen Beitrag zum Fehler in der $N_{Cd}$-Bestimmung von 9%. Bei der Abschätzung der Stoßbreite (Anhang B) muß man von einer Unsicherheit von einem Faktor 2 ausgehen; dies liefert mittels der Fig. 3.2,c einen Beitrag $\delta N_{Cd}/N_{Cd} \simeq 16\%$. Die Messung der Laserbandbreiten ist mit einem Fehler von 0.2 $cm^{-1}$ (Apparatebreite des Spektrometers) behaftet. Aus den SFG-Profilrechnungen für Breitbandanregung (Fig. 3.4) ergibt sich daraus $\delta r/r \lesssim 1\%$; dies liefert nach Fig. 3.2,c etwa 1% Unsicherheit bei $N_{Cd}$. Die Fortpflanzung der Unsicherheiten in den Koeffizienten $C_1$ und $C_2$ ergibt sich unmittelbar aus Gl. (2.19). $\delta C_1$ kann aus der Unsicherheit der f-Werte der Cd-Hauptserie zu 20% abgeschätzt werden (vgl. Anhang B), $\delta C_2$ aus Literaturangaben für die He-Dispersion /53/ zu 1%; dies liefert zusammen 21% Fehler bei $N_{Cd}$.

Insgesamt ergibt sich durch Addition der einzelnen Beiträge ein Größtfehler von $\delta N_{Cd}/N_{Cd} \simeq \pm 50\%$.

Fehler bei der $f_{5snp}$-Bestimmung

Die Hauptbeitrage zum Fehler in $f_{5snp}$ liefern gemäß Gl. (3.6) diejenigen der Cd-Dichte und der Schichtlänge. Konstruktionsbedingt ist die Cd-Dampfschicht stark inhomogen. Nimmt man bei 3 cm Innendurchmesser des beheizten zentralen Zylinders der Cd-Zelle Übergangszonen von jeweils 0.5 cm an, so ergibt sich $\delta f/f = \delta L/L \simeq 17\%$. Die Abschätzung des Einflusses der übrigen Versuchs- und Systemparameter erfolgte wie im Fall der Cd-Dichte. Diese liefern zusammen einen Beitrag von ca. 10% zu $\delta f/f$.

Insgesamt ergibt sich auf der Grundlage der Gl. (3.6) mit dem Fehler bei der $N_{Cd}$-Bestimmung für die $f_{5snp}$-Werte eine Gesamtunsicherheit von etwa einem Faktor 2.

Die Genauigkeit der Bestimmungsmethode ließe sich somit prinzipiell durch die folgenden Maßnahmen verbessern: Die Verwendung einer homogen beheizten Zelle erlaubt die eindeutige Festlegung der Schichtlänge. Die Cd-Teilchendichte könnte dann anstatt aus der Dampfdruckkurve oder dem Profilparameter r mit anderen Methoden (z.B. Absorptionsmessung auf dem Resonanzübergang) präziser bestimmt werden.

## 6. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Untersuchung atomarer Rydbergübergänge mittels Summenfrequenzerzeugung (SFG, $\omega_3=2\omega_1+\omega_2$), wobei $2\omega_1$ zur Maximierung der Effizienz auf einen Zweiphotonenübergang g -> e fest abgestimmt wird. Das Schwergewicht liegt dabei auf der Bestimmung von Dipolmomenten $\mu_{en}$, $\mu_{ng}$ für Übergänge aus Rydbergzuständen n in den Grundzustand g und angeregte Zustände e. Zu diesem Zweck wurde eine Meßmethode entwickelt, welche auf der SFG-Linienprofil-Analyse in der Umgebung der interessierenden Übergangsfrequenzen $\Omega_{gn}$ basiert.

Das SFG-Profil wird gemessen, indem $\omega_2$ bei festem $\omega_1$ über $\Omega_{ge}$ verschoben und simultan die Intensität der Summenfrequenz $I_3(\omega_3)$ registriert wird. Es setzt sich in Kleinsignalnäherung multiplikativ aus dem Quadrat der Suszeptibilität 3. Ordnung für SFG ($\chi^{(3)}(\omega_3)$) und der Geometriefunktion $F(\omega_3)$ zusammen; dabei beschreibt $\chi^{(3)}(\omega_3)$ den SFG-Prozeß, während $F(\omega_3)$ den Einfluß der Verluste durch die Reabsorption und die Fehlanpassung $\Delta k(\omega_3\approx\Omega_{gn}):=k_3(\omega_3)-2k_1-k_2$ der Wellenvektoren beschreibt.

Der erste Teil der Methode basiert auf der Analyse von $I_3(\omega_3)\sim|\chi^{(3)}(\omega_3)|^2$ im Grenzfall vernachlässigbarer Reabsorption und Phasenfehlanpassung (optisch dünne Schicht). Das $|\chi^{(3)}(\omega_3)|^2$-Profil zeigt in der Umgebung von $\Omega_{gn}$ einen dispersionsähnlichen Verlauf mit einem Maximum bei $\Omega_{gn}$ und einem Minimum (Antiresonanz) im Abstand $\Delta\omega_n$, welches durch destruktive Interferenz zwischen dem resonanten Anteil $\chi_R^{(3)}(\omega_3)$ und dem nichtresonanten Anteil $\chi_{NR}^{(3)}$ in $\chi^{(3)}(\omega_3)$ verursacht wird. Das Matrixelementprodukt $\mu_{eq}\mu_{ng}:=x_n$ ist gemäß $x_n=\omega_n\cdot\chi_{NR}^{(3)}(x_{n'\neq n})$ mit $\Delta\omega_n$ verknüpft. Da $\chi_{NR}^{(3)}(x_{n'\neq n})$ von allen $x_{n'}$ abhängt, können diese durch Messung der $\Delta\omega_n$ rekursiv ausgewertet werden.

Im zweiten Teil der Methode wird die Oszillatorenstärke $f_{gn}$ aus der Analyse des SFG-Profils $I_3(\omega_3)\sim|\chi^{(3)}(\omega_3)|^2F(\omega_3)$ bei Resonanzabweichungen $\omega_3-\Omega_{gn}$ im Bereich weniger Linienbreiten bestimmt. Da hier starke Verluste durch Phasenfehlanpassung auf-

grund der anomalen linearen Dispersion und durch Reabsorption von $\omega_2$ auftreten, ist das $I_3(\omega_3)$-Profil in diesem Spektralbereich stark von $f_{gn}$ abhängig.

Beide Teile der Methode zusammen liefern die Beträge von $\mu_{en}$ und $\mu_{ng}$ und das Vorzeichen ihres Produkts.

Die experimentellen Untersuchungen wurden an der CdI Hauptserie $5\ ^1S \rightarrow n\ ^1P$, $n \geq 11$, mit Helium als Puffergas und zur Beeinflussung der Phasenfehlanpassung durchgeführt. $\lambda_1$ war auf die Hälfte des Zweiphotonenübergangs $5\ ^1S \rightarrow 6\ ^1S$ bei 375 nm abgestimmt. $\lambda_2$ lag im Bereich der Übergänge $6\ ^1S \rightarrow n\ ^1P$ bei 520 - 570 nm. Die Summenfrequenz lag folglich im Bereich der Übergänge $5\ ^1S \rightarrow n\ ^1P$ im VUV-Bereich um 138 - 140 nm. Speziell zur Bestimmung der Ozillatorenstärke $f_{gn}$ wurden Profile bei den Resonanzen $\omega_3 \approx \Omega_{5snp}$, n=11,12, bei verschiedenen Heliumdrücken (20-750 Torr) aufgenommen.

Als Lichtquellen wurden 2 Farbstofflaser eingesetzt, die synchron von einem Excimerlaser optisch angeregt werden. Zur Erzeugung von Laserimpulsen bei 375 nm diente ein kommerzielles Hänsch-Oszillator/Nachverstärker-System ($P_L \approx 600$ kW, $T_L \approx 6$ nsec, $\Gamma_L \approx 1.1\ cm^{-1}$); der 2. Laser ist eine Eigenkonstruktion in "grazing incidence" Resonatorgeometrie ($P_L \approx 20$-50 kW, $\Gamma_L \approx 0.5\ cm^{-1}$, Emissionsbereich 520 - 570 nm). Zur Bereitstellung möglichst homogener Cd-Teilchendichten bis $\approx 10^{17}\ cm^{-3}$ wurde eine heizbare Edelstahlzelle mit gekühlten $MgF_2$-Fenstern entwickelt. Der Anschluß an ein Gasverteiler-System ermöglichte die definierte Zugabe von Helium bis 750 Torr. Nach Durchgang durch eine $O_2$-Absorptionszelle sowie ein VUV-Spektrometer erfolgte der Nachweis der VUV-Strahlung mittels solarblindem Multiplier und Gated-Integrator. Die Experimente wurden mit einem Mikroprozessor-System gesteuert; die Steuerung umfasst die Triggerung des Excimerlasers, Positionierung bzw. schrittweise Verstimmung der Farbstofflaser und des Spektrometers sowie Speicherung und 'on-line'-Weiterverarbeitung der anfallenden Meßdaten.

In optisch dünner Schicht zeigt das gemessene $I_S(\omega_S)$ Spektrum im Bereich der Rydbergübergänge $\omega_{5snp}$, n=11-28, einen dispersionsähnlichen Verlauf mit ausgeprägten Minima in den langwelligen Flügeln der jeweiligen Resonanzen. Der spektrale Verlauf wird quantitativ von Rechnungen auf der Grundlage der Kleinsignaltheorie des SEG Prozesses reproduziert. Die aus den jeweiligen Abständen benachbarter Maxima und Minima $\Delta\omega_n$, n=11-28, ausgewerteten Matrixelementprodukte $x_n = \mu_{6snp}\mu_{np6s}$ gehorchen oberhalb von n=15 dem $n^{*-3}$ Gesetz. Bei n=11 schließen die $x_n$ stetig an theoretische Werte für $x_n$ im Bereich n < 11 an. Die Stetigkeit ist jedoch nur gegeben, falls bei der Auswertung der $x_n$ die Vorzeichen der zugehörigen Matrixelemente berücksichtigt werden. Dies zeigt, daß die Methode Phaseninformation über die beteiligten Wellenfunktionen liefert; sie ermöglicht daher einen empfindlichen Test neuerer Methoden zur Berechnung schwerer Atome mit mehreren Valenzelektronen.

In optisch dicker Schicht wurden $I_S(\omega_S)$-Profile der Übergänge $5\,^1S \rightarrow 11\,^1P$ und $5\,^1S \rightarrow 12\,^1P$ im Bereich von maximal etwa 10 Linienbreiten näher untersucht. Hier treten deutliche Einsattelungen auf, gekennzeichnet jeweils durch ein Minimum nahe der Übergangsfrequenz $\omega_{gn}$ und zwei Höckern unterschiedlicher Intensitäten $I_b$, $I_r$ im Abstand $\Delta$. Das Minimum wird durch die Verluste aufgrund der $\omega_S$ abhängigen Phasenfehlanpassung und der Reabsorption verursacht, die bei der Resonanz maximal werden. Das Intensitätsverhältnis $r := I_b/I_r$ ist im allgemeinen $\neq 1$, aufgrund der Asymmetrie des $|\chi^{(3)}(\omega_S)|^2$ Profils und derjenigen der Mismatchfunktion $\Delta k(\omega_S)$; die Asymmetrie von $\Delta k(\omega_S)$ ist abhängig von den Beiträgen des Helium und der tiefliegenden Cd-Zustände. Die zwei charakteristischen Profilparameter $\Delta$ und r hängen ab von den verschiedenen Versuchsparametern (Teilchendichten von Cadmium $N_{Cd}$ und Helium $n_{He}$, Schichtlänge L und Bandbreiten der beiden Laser $\Gamma_{L1}$, $\Gamma_{L2}$) und Systemparametern (Oszillatorenstärke $f_{5snp}$, Linienbreiten $\Gamma_{5s6s}$ und $\Gamma_{5snp}$ der Übergänge $5\,^1S \rightarrow 6\,^1S$ und $5\,^1S \rightarrow n\,^1P$).

Diese verschiedenen Abhängigkeiten erwiesen sich als analytisch nicht darstellbar und wurden daher mittels einer "ceteris paribus"-Analyse numerisch berechnet. Deren Ergebnisse können folgendermaßen zusammengefasst werden: Bei optischen Tiefen $\lesssim 10$ ist $\Delta$ näherungsweise proportional zu $N_{Cd}\, f_{gn}\, L$ und folglich zu der gesuchten Größe $f_{5snp}$; $\Delta$ hängt außerdem ab von $n_{He}$ und den verschiedenen Linienbreiten und Laserbandbreiten. Das Intensitätsverhältnis $r$ ist dagegen nahezu unabhängig von $f_{5snp}$; $r$ ist ebenfalls näherungsweise unabhängig von $L$ und nur abhängig von den verschiedenen $\Gamma$'s sowie von $N_{Cd}$ und $n_{He}$.

Zum Test der Kleinsignaltheorie des SFG-Prozesses wurde ein Vergleich von berechneten mit den experimentell ermittelten Funktionen $r(n_{He})$ und $\Delta(n_{He})$ durchgeführt; mit den in der Rechnung verwendeten Stoßverbreiterungskoeffizienten für $\Gamma_{5s6s}$, $\Gamma_{5snp}$ (abgeschätzt unter Annahme reiner van der Waals-Wechselwirkung) wurde der Anstieg von $\Delta$ um etwa einen Faktor 2 bei Erhöhung des Heliumdrucks von 20 auf 750 Torr näherungsweise reproduziert. Dies trifft ebenfalls zu für die Zunahme von $r$ um etwa einen Faktor 3. Weiterhin wurde für einen empfindlichen Test der Theorie speziell für den Übergang $5\,^1S \rightarrow 12\,^1P$ der gesamte Verlauf des $I_3(\omega_3)$-Profils im Bereich $|\omega_3 - \Omega_{5s12p}| \lesssim 12\ cm^{-1}$ untersucht. Näherungsweise Übereinstimmung wurde dabei im niederfrequenten Flügel und hinsichtlich des Kontrastes im Zentrum des Profils erzielt; Abweichungen im hochfrequenten Flügel werden anhand der Näherungen im theoretischen Modell diskutiert.

Die Auswertung der Oszillatorenstärke $f_{5snp}$ aus den gemessenen Funktionen $r(n_{He})$ und $\Delta(n_{He})$ erfolgte in zwei Schritten: Zunächst wurde $N_{Cd}$ bei bekannten übrigen Parametern durch Anpassung der berechneten Funkktion $r(n_{He})$ bestimmt. Im zweiten Schritt wurde $N_{Cd} f_{5snp}$ analog durch Anpassung von $\Delta(n_{He})$ gewonnen.

Die so bestimmten $f_{5snp}$-Werte stimmen im Rahmen der Meßgenauigkeit bis auf ca. 5-10% mit Literaturwerten überein. Der Wert der zusätzlich bestimmten Cd-Teilchendichte liegt etwa 20% über demjenigen aus der Dampfdruckkurve.

Zusammenfassend sei bemerkt, daß die Methode der Profilanalyse weder Absolutmessungen von Strahlungsleistungen noch eine gesonderte Bestimmung der Metalldampfdichte erfordert. Weiterhin liefert sie im Gegensatz zu traditionellen Bestimmungsmethoden für f-Werte Informationen über das Vorzeichen der Matrixelemente und damit über die Phasen der beteiligten Wellenfunktionen. Schließlich ist wegen der starken Abhängigkeit der Profile im nahresonanten Bereich von der optischen Tiefe eine Anwendung für diagnostische Zwecke möglich.

Literaturverzeichnis


1. W. Behmenburg in: Progress in Atomic Spectroscopy, Part B, by W. Hanle and H. Kleinkoppen (Plenum Publishing Corporation, 1979)
2. J. L. Carlston, A. Szöke, M. G. Raymer, Phys. Rev. A15, 1029 (1977)
3. H. R. Griem, Sectral Line Broadening by Plasmas, Academic Press (New York, 1974)
4. P. L. Dufton, A. E. Kingston in: Advances in Atomic and Molecular Physics, Vol. 17, Academic Press (New York, 1981)
5. N. Bloembergen, M. D. Levenson in: High-Resolution Laser Spectroscopy, ed. K. Shimoda (Springer, 1976)
6. "Nonlinear Optics of Free Atoms and Molecules", D. C. Hanna, M. A. Yuratich, D. Cotter (Springer, 1979)
7. M. D. Levenson, J. J. Song in: "Coherent Nonlinear Optics", eds. M. S. Feld, V. S. Letokhov (Springer, Berlin, 1980)
8. M. Péalat, D. Débarre, J. J. Marie, J. P. E. Taran, A. Tramer, C. B. Moore in: "Laser Spectroscopy VI", eds H. P. Weber, W. Lüthy (Springer, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 1983)
9. Th. Dreier, J. Wolfrum, G. Marowsky in: "Laser Spectroscopy VI", eds H. P. Weber, W. Lüthy (Springer, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 1983)
10. P. R. Regnier, J. P. E. Taran, Appl. Phys. Lett. 23, 240 (1973)
11. S. D. Kramer, N. Bloembergen, Phys. Rev. B14, 4654 (1976)
12. R. T. Hodgson, P. P. Sorokin, J. J. Wynne, Phys. Rev. Lett. 32, 343 (1974)
13. R. Hilbig, R. Wallenstein, IEEE QE19, 1759 (1983)
14. H. Scheingraber, C. R. Vidal, IEEE QE19, 1747 (1983)
15. C. R. Vidal, "Four Wave Mixing in Gases" in: "Tunable Lasers" ed. I. F. Mollenauer, J. C. White, "Topics in Applied Physics" (Springer, Heidelberg, 1984)
16. H. Langer, H. Puell, H. Roehr, Opt. Comm. 34, 137 (1980)
17. K. Niemax in: Spectral Line Shapes, ed. K. Burnett, Walther de Gruyther (Berlin, New York, 1983)

18. J. A. Armstrong, J. J. Wynne, Phys. Rev. Lett. 33, 1183 (1974)
19. J. Morellec, D. Normand, G. Petite, in: Advances in Atomic and Molecular Physics, Vol.18, Academic Press (New York,1982)
20. S. A. J. Druet, B. Attal, T. K. Gustafson, J. P. Taran, Phys. Rev. A18, 1529 (1978)
21. P. D. Maker, R. W. Terhune, Phys. Rev. 137, A801 (1965)
22. E. Yablonovitch, N. Bloembergen, Phys. Rev. B3, 2060 (1971)
23. A. Schnitzer, W. Behmenburg, "Line Shapes in Four Wave Mixing Spectroscopy", 7th International Conference on Spectral Line Shapes, Aussois (France) June 1984
24. J. Heinrich, K. Hollenberg, W. Behmenburg, Appl. Phys. B33, 225 (1984)
25. H. Puell, C. R. Vidal, Opt. Comm. 19, 279 (1976)
26. J. J. Wynne, R. Beigang, Phys. Rev. A23, 2736 (1981)
27. A. Corney, K. Gardner, J. Phys. B: Appl. Phys. 11, 1815 (1978)
28. A. Schnitzer, K. Hollenberg, W. Behmenburg, Opt. Comm. 48, 116 (1983)
29. A. Schnitzer, K. Hollenberg, W. Behmenburg in: "Laser Techniques in the extreme Ultraviolet", (Boulder, Colorado, USA, 1984), eds. S. E. Harris, T. B. Lucatorto, American Institute of Physics, New York, 1984
30. P. Hafner, W. E. H. Schwarz, J, Phys. B: Atom. Molec. Phys. 11, 2975 (1978)
31. M. C. E. Huber, R. J. Sandeman, Physica Scripta Vol. 22, 373 (1980)
32. H. Scheingraber, H. Puell, C. R. Vidal, Phys. Rev. A18, 2585-2591 (1978)
33. E. Stappaerts, G. Bekkers, J. Young, S. Harris, IEEE J. of Quantum El. QE-12, 330 (1976)
34. C. Leubner, H. Scheingraber, C. R. Vidal, Opt. Comm. 36, 205 (1981)
35. N. K. Dutta, J. Phys. B: Atom. Molec. Phys. 13, 411 (1980)
36. J. J. Wynne, P. P. Sorokin, "Optical mixing in atomic vapors" in "Nonlinear infrared generation" ed. Y. R. Shen (Springer, Berlin, 1977)

37. G. Jordan-Engeln/F. Reutter, Numerische Mathematik für Ingenieure, BI Hochschulbücher Band 104
38. A. H. Kung, J. F. Young, G. C. Bjorklund, S. E. Harris, Phys. Rev. Lett. 29, 985 (1972)
39. D'Ans-Lax, Taschenbuch f. Chemiker und Physiker, S. 1-900, Springer, Berlin (1967)
40. B. Koch, Diplomarbeit, Düsseldorf 1980
41. M. G. Littman, H. J. Metcalf, Appl. Optics 17, 2224 (1978)
42. A. Schnitzer, Diplomarbeit, Heidelberg 1981
43. B. A. Thompson, P. Harteck, R. R. Reeves, J. of Geophys. Research 68, 6431 (1963)
44. A. Dallmann, Diplomarbeit, Düsseldorf 1982
45. E. L. Tilford, S. G. Brown, M. L. Ginter, J. Opt. Soc. Am. 65, 1404 (1978)
46. V. A. Zilitis, Optics Spectr. (USA) 31, 86 (1971)
47. W. H. E. Schwarz, private Mitteilung
48. R. W. Ditchburn, Proc. Phys. Soc. 85, 193 (1965)
49. H. Puell, K. Spanner, W. Falkenstein, W. Kaiser, C.R. Vidal, Phys. Rev. A14, 2240 (1976)
50. W. Behmenburg, "Zur Bestimmung interatomarer Kräfte aus den Profilen druckverbreiterter Spektrallinien", Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät, Heft 10, Gebrüder Born-träger, Berlin, Stuttgart 1973
51. J. Heinrich, Dissertation, Düsseldorf 1983
52. A. Unsöld, "Physik der Sternatmosphären", Springer, Berlin (1955)
53. Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen, Bd II, 8. Teil, S.6-885, Springer, Berlin (1950)

## Anhang A: Zur Bestimmung von Dipolmomentprodukten

### 1. Lösung des inhomogenen Gleichungssystems (3.1)

Zur Lösung des Gleichungssystems wurde ein Iterationsverfahren in Einzelschritten, das Gauß-Seidel-Verfahren /37/, angewandt.

Iterative Lösungsverfahren haben im Vergleich zu anderen Verfahren, z.B. dem Gaußschen Algorithmus, den Vorteil, daß sich keine Rundungsfehler akkumulieren können. Das liegt daran, daß jede Näherungslösung Ausgangsnäherung für den nächsten Iterationsschritt ist. Daher werden Rundungsfehler automatisch ausgeglichen.

Zu beachten ist dagegen die Frage nach geeigneten Startwerten, da davon die Geschwindigkeit abhängt, mit der die Lösung gefunden wird, und - weit wichtiger - die Frage nach der Konvergenz des Verfahrens.

Das inhomogene Gleichungssystem (Gl. (3.1)) hat die folgende Form:

$$\sum_{n'=11}^{28} a_{nn'} x_{n'} = b_n \qquad n=11,\ldots,28. \tag{A1}$$

Dabei sind die Koeffizienten gegeben durch:

$$a_{nn'} := \begin{cases} \dfrac{1}{\Delta\omega_n}, & n=n' \\ \dfrac{-1}{\Omega_{n'}-\Omega_n}, & n\neq n' \end{cases} \tag{A2}$$

und die Inhomogenität durch:

$$b_n := \bar{\chi}_{1n} + \bar{\chi}_{un}. \tag{A3}$$

Gesucht werden die $x_n$, $n=11,\ldots,28$. Dazu wird die n-te Zeile nach dem Diagonalelement $x_n$ aufgelöst:

$$x_n = \frac{b_n}{a_{nn}} - \sum_{\substack{n'=11 \\ n'\neq n}}^{28} \frac{a_{nn'}}{a_{nn}} x_{n'} \qquad n=11,\ldots,28. \qquad (A4)$$

Aus der $\nu$-ten Naherung erhält man dann die $\nu$+1-te durch Einsetzen von $x_n$, auf der rechten Seite von (A4); links steht dann die $\nu$+1-te Näherung:

$$x_n^{\nu+1} = \frac{b_n}{a_{nn}} - \sum_{\substack{n'=11 \\ n'\neq n}}^{28} \frac{a_{nn'}}{a_{nn}} x_{n'}^{\nu}, \qquad n=11,\ldots,28. \qquad (A5)$$

Diese Rechenvorschrift wird solange wiederholt, bis sich zwei aufeinanderfolgende Näherungen um weniger als eine vorgebbare Fehlergrenze unterscheiden. Speziell beim Gauß-Seidel-Verfahren wird die Iteration dadurch beschleunigt, daß bei der Berechnung von $x_n^{\nu+1}$ bereits die $\nu$+1-ten Näherungen für alle $x_l^{\nu+1}$, $l<n$, mit verwendet werden /37/.

Die Konvergenz des Iterationsverfahrens ist immer dann gewährleistet, wenn das sogenannte Zeilensummenkriterium /37/ erfüllt ist, d.h. der Wert des Koeffizienten $a_{nn}$ größer ist als die Summe der restlichen Koeffizienten $a_{nn'}$ innerhalb einer Zeile:

$$a_{nn} > \sum_{\substack{n'=11 \\ n'\neq n}}^{28} a_{nn'} \qquad (A6)$$

Mit der Definition der $a_{nn}$, in Gl. (A2) folgt daraus die Forderung:

$$\frac{1}{\Delta\omega_n} > \sum_{\substack{n'=11 \\ n'\neq n}}^{28} \frac{1}{\Omega_{n'}-\Omega_n} \qquad (A7)$$

Da alle gemessenen $\Delta\omega_n < 5\times10^{12}\ s^{-1}$ sind (Tab. A1) und alle $\Omega_{n'}-\Omega_n > 10^{15}\ s^{-1}$ sind, ist dieses Konvergenzkriterium erfüllt.

Als Startwerte wurden Schätzwerte eingesetzt, die aus $x_{11}$ nach Gl. (A9) berechnet wurden. Die Iteration wurde abgebrochen, sobald sich zwei aufeinanderfolgende Lösungen um weniger als 0.1 Promille unterschieden.

Tabelle A1 Aus dem SFG-Spektrum in den Fign. 5.2 und 5.3 bestimmte Frequenzabstände $\Delta\omega_n$ der Übergänge $5\ ^1S \rightarrow n\ ^1P$.

| n | $\Delta\omega_n/cm^{-1}$ | n | $\Delta\omega_n/cm^{-1}$ |
|---|---|---|---|
| 11 | 39.9 | 20 | 3.04 |
| 12 | 27.6 | 21 | 2.82 |
| 13 | 17.6 | 22 | 3.21 |
| 14 | 13.0 | 23 | 2.22 |
| 15 | 9.52 | 24 | 2.13 |
| 16 | 7.91 | 25 | 2.75 |
| 17 | 5.18 | 26 | 1.99 |
| 18 | 4.18 | 27 | 1.98 |
| 19 | 4.16 | 28 | 2.24 |

## 2. Koeffizienten und Inhomogenität des Gleichungssystems (3.1)

Zur Berechnung der Koeffizienten $a_{nn'}$, $n' \neq n$ wurden die Termlagen der Cd Hauptserie $5\ ^1S \rightarrow n\ ^1P$ Absorptionsmessungen von Tilford et al. /45/ entnommen. Die Diagonalelemente $a_{nn}$ wurden aus den gemessenen Frequenzabständen $\Delta\omega_n$ in Tab. A1 berechnet.

Die Beiträge $\bar{\chi}_{1n}$, $\bar{\chi}_{un}$ zur Inhomogenität $b_n$ (Gl. (A3)) wurden mittels der Gln. (3.3,4) berechnet. Die darin auftretenden Übergangsfrequenzen wurden /45/ entnommen, die Matrixelementprodukte $x_n$ folgendermaßen berechnet: Im Bereich $n'=5-10$ wurden Oszillatorenstärken $f_{ij}$ aus der Literatur (Tab. A2) zugrunde gelegt:

$$|\mu_{ij}|^2 = \frac{3\, e^2 h}{2\, m_e} \frac{f_{ij}}{\Omega_{ij}} = 1.56\times10^{-38} C^2 cm^2 Hz \frac{f_{ij}}{\Omega_{ij}} \qquad (A8)$$

Die Vorzeichen der individuellen $\mu_{ij}$ wurden Angaben von Schwarz /47/ entnommen (Tab. A2,b). Im Bereich $n' \geq 29$ wurden die $x_{n'}$ durch Extrapolation, ausgehend von $x_{11}$, abgeschätzt:

$$x_{n'} = x_{11} \cdot ((11-\delta)/n'^*)^{-3}. \qquad (A9)$$

Hier bezeichnet $n'^{*}$ die effektive Hauptquantenzahl und $\delta$ den Quantendefekt, der nach /45/ oberhalb n=8 konstant =3.05 ist. Zur Abschätzung des Kontinuumsbeitrag zu $\bar{\chi}_{un}$ wurden die unbekannten gebunden-frei Matrixelemente $_{6s\infty p}$ durch $_{5s\infty p}$ ersetzt, welche ihrerseits aus dem Photoionisationsquerschnitt berechnet wurden /48/.

Tabelle A2 Oszillatorenstärken der Cd Übergänge $5\,^1S \rightarrow n\,^1P$ und $6\,^1S \rightarrow n\,^1P$ und daraus mittels Gl. (A8) berechnete Matrixelemente sowie Produkte $x_n := \mu_{6snp}\mu_{np5s}$.

a) f-Werte von Zilitis /46/

| n | $f_{5snp}$ | $\lvert\mu_{5snp}\rvert$ / $10^{-27}$Ccm | $f_{6snp}$ | $\lvert\mu_{6snp}\rvert$ / $10^{-27}$Ccm | $x_n$ / $10^{-54}C^2cm^2$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 5 | 2.053 | 1.97 | 0.519 | 2.11 | 4.16 |
| 6 | 0.123 | 0.412 | 1.373 | 4.15 | 1.71 |
| 7 | 0.0309 | 0.197 | 0.0616 | 0.646 | 0.19 |
| 8 | 0.0125 | 0.123 | 0.0146 | 0.286 | 0.035 |
| 9 | 0.0063 | 0.0868 | 0.0058 | 0.0172 | 0.0015 |
| 10 | 0.0035 | 0.0644 | 0.0028 | 0.0112 | 0.00072 |
| 11 | 0.0023 | 0.00522 | 0.0016 | 0.00857 | 0.00045 |

b) f-Werte von Schwarz /47/

| n | $f_{5snp}$ | $\mu_{5snp}$ / $10^{-27}$Ccm | $f_{6snp}$ | $\mu_{6snp}$ / $10^{-27}$Ccm | $x_n$ / $10^{-54}C^2cm^2$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 5 | 1.82 | +1.85 | 0.178 | -1.23 | -2.27 |
| 6 | 0.166 | -0.469 | 1.25 | -3.96 | 1.85 |
| 7 | 0.05 | +0.25 | 0.06 | +0.637 | 0.16 |
| 8 | 0.022 | -0.164 | 0.0175 | -0.313 | 0.051 |

## 3. Ergebnisse

Tabelle A3 Cd-Matrixelementprodukte $x_n := \mu_{6snp}\mu_{np5s}$ für n=11-28 aus der Methode dieser Arbeit.
$x_n := q\ 10^{-m}\ C^2cm^2$

| n | q | | | | m |
|---|---|---|---|---|---|
| | Zilitis/46/ | | Schwarz/47/ | | |
| | $x_5 > 0$ | $x_5 < 0$ | $x_5 > 0$ | $x_5 < 0$ | |
| 11 | 10.43 | 4.35 | 11.11 | 5.47 | 57 |
| 12 | 7.44 | 2.93 | 7.98 | 3.74 | 57 |
| 13 | 4.84 | 1.83 | 5.18 | 2.35 | 57 |
| 14 | 3.84 | 1.42 | 4.14 | 1.84 | 57 |
| 15 | 2.45 | 0.89 | 2.63 | 1.16 | 57 |
| 16 | 2.29 | 0.82 | 2.46 | 1.07 | 57 |
| 17 | 1.74 | 0.61 | 1.86 | 0.80 | 57 |
| 18 | 1.39 | 0.48 | 1.49 | 0.63 | 57 |
| 19 | 1.24 | 0.42 | 1.32 | 0.56 | 57 |
| 20 | 0.96 | 0.32 | 1.03 | 0.43 | 57 |
| 21 | 9.30 | 3.07 | 9.98 | 4.10 | 58 |
| 22 | 8.82 | 2.85 | 9.47 | 3.83 | 58 |
| 23 | 7.87 | 2.51 | 8.43 | 3.39 | 58 |
| 24 | 6.83 | 2.14 | 7.33 | 2.89 | 58 |
| 25 | 8.03 | 2.43 | 8.62 | 3.35 | 58 |
| 26 | 6.65 | 1.93 | 7.16 | 2.71 | 58 |
| 27 | 6.40 | 1.73 | 6.89 | 2.49 | 58 |
| 28 | 7.70 | 1.73 | 8.34 | 2.71 | 58 |

Anhang B: SFG-Profilberechnungen in optisch dicker Schicht

Die Berechnung des SFG-Profils erfolgte für Breitbandanregung mittels Gl. (2.31). Dazu sind folgende Teilprofile zu berechnen:

$\chi^{(3)}(\omega_3)$ - Suszeptibilität für SFG (Gln. (2.27,28,29))
$\alpha_3(\omega_3)$ - Absorptionsprofil (Gl. (2.14))
$\Delta k(\omega_3)$ - Fehlanpassungsfunktion (Gln. (2.17-19))

Anschließend wird über das Laserprofil $I_1^2(2\omega_1)$ (Gl. (2.26)) integriert.

1. Abschätzung der Linienbreiten

Die Linienbreiten $\Gamma_{5s6s}$ und $\Gamma_{5snp}$ der Cd Übergänge $5\ ^1S \rightarrow 6\ ^1S$ beziehungsweise $5\ ^1S \rightarrow n\ ^1P$, n=11,12, wurden aus der jeweiligen Dopplerbreite und Stoßbreite abgeschätzt:

$$\Gamma_{ij} = \Gamma_D(i\rightarrow j) + \Gamma_S(i\rightarrow j) \qquad (B1)$$

Für die Dopplerbreite $\Gamma_D$ gilt:

$$\Gamma_D(i\rightarrow j) = 4\Omega_{ij}\sqrt{\frac{8\ \ln 2\ R\ T}{\pi\ M_{Cd}\ c^2}}. \qquad (B2)$$

Dabei ist R die allgemeine Gaskonstante und $M_{Cd}$ die Molmasse von Cadmium. Bei T=430°C resultiert:

$\Gamma_D(5s\rightarrow 6s) = 5.1\times10^{-2}cm^{-1}$
$\Gamma_D(5s\rightarrow np) = 8.1\times10^{-2}cm^{-1}$

Die Stoßbreiten wurden berechnet mittels:

$$\Gamma_S(i\rightarrow j) = k_{ij}n_{He}. \qquad (B3)$$

Der Verbreiterungskoeffizient $k_{ij}$ wurde bei Annahme reiner van der Waals-Wechselwirkung abgeschätzt. Es gilt /52/:

$$k_{ij} = 8\pi\,(3\pi/8)^{2/5}\;0.301\;\bar{v}^{\,3/5}\;|C_6(i\to j)/\hbar|^{2/5}.$$

$\bar{v}$ ist die mittlere Relativgeschwindigkeit der Cd und He-Atome, die aus:

$$\bar{v} = \frac{8\,R\,T}{\pi\,M}$$

berechnet wird. M ist die reduzierte Masse des Systems Cd/He:

$$\frac{1}{M} = \frac{1}{M_{Cd}} + \frac{1}{M_{He}}.$$

Die van der Waals-Konstante $C_6$ wurde mittels der Coulombapproximation /52/ abgeschätzt:

$$C_6(i\to j) = e^2\,\sigma_{He}\,(\overline{r_i^2} - \overline{r_j^2})$$

Hier ist e die Elementarladung, $\sigma_{He}$ die Polarisierbarkeit von Helium und $r_i$ der Radius des Cd-Zustands i. Der Radius wird folgendermaßen berechnet:

$$\overline{r_i^2} = \frac{1}{2}\,r_o^2\,n_i^{*2}\,(5n_i^{*2}+1-3l_i\,(l_i+1)).$$

Hier ist $r_o$ der Radius der ersten Bohrschen Bahn, $n_i^*$ die effektive Hauptquantenzahl und $l_i$ der Bahndrehimpuls des Zustands i. Mit $\sigma_{He}=2.1\times10^{-25}cm^3$ erhalt man für die Verbreiterungskoeffizienten:

$$k_{5s6s} = 3.45\times10^{-20}cm^2,$$
$$k_{5s11p} = 1.40\times10^{-19}cm^2,$$
$$k_{5s12p} = 2.16\times10^{-19}cm^2.$$

2. Konstantbeiträge von Cd und He zur Phasenfehlanpassung

Bei der Berechnung des Cadmiumbeitrags $C_1N_{Cd}$ zu $\Delta k_{NR}$ mittels der Gln. (2.19,20) wurde die Summation über die Übergänge $5\,^1S \to n\,^1P$ auf den Bereich n=5-10 beschränkt; dabei liefert der starke Resonanzübergang $5\,^1S \to 5\,^1P$ etwa 95% der Summe. Die

Oszillatorenstarken $f_{5snp}$ wurden aus Tabelle A2,a entnommen. Für $C_1$ resultiert:

$$C_1 = 4.01\times10^{-18}\,cm^2.$$

Der Heliumbeitrag $C_2n_{He}$ wurde aus den Refraktivitäten $\varepsilon(\omega_i)=n(\omega_i)-1$ bei den beteiligten Lichtfrequenzen $\omega_i$, i=1,2,3, berechnet:

$$C_2n_{He} = \frac{\omega_3}{c}\,\varepsilon(\omega_3) - \frac{2\omega_1}{c}\varepsilon(\omega_1) - \frac{\omega_2}{c}\,\varepsilon(\omega_2), \qquad (B4)$$

Die $\varepsilon(\omega_i)$ sind gegeben durch:

$$\varepsilon(\omega_i) = \frac{C_{He}n_{He}}{\lambda_R^{-2} - \lambda_i^{-2}},$$

wo $\lambda_R$ die Wellenlänge des He-Resonanzübergangs $1\,^1S \rightarrow 2\,^1P$ bezeichnet. Mit $C_{He}=1.34\times10^{-13}\,cm^2$ und $\lambda_R^{-2}=425.91\times10^{8}\,cm^{-2}$ /53/ resultiert:

$$C_2 = 6.9\times10^{-20}\,cm^2.$$

3. Integration der Gl. (2.31)

Das Integral in Gl. (2.31) wurde durch Riemannsche Summen nach der Sehnenregel approximiert. Dazu wurden als Integrationsgrenzen $\pm4\Gamma_{L1}$ gewählt und als Länge der einzelnen Teilintervalle $0.2\Gamma_{L1}$. Diese Wahl hat sich in Vorversuchen als optimaler Kompromiß zwischen Rechengenauigkeit einerseits und Rechenzeit ($\propto$ 15min) andererseits herausgestellt.

4. Verwendete Daten

a) Feste Versuchsparameter

| | | |
|---|---|---|
| Schichtlänge | L | = 3 cm |
| Bandbreite Laser 1 | $\Gamma_{L1}$ | = 0.5 $cm^{-1}$ |

b) Physikalische Konstanten

| | | |
|---|---|---|
| c | Lichtgeschwindigkeit | $2.998 \times 10^{8} ms^{-1}$ |
| h | Plancksches Wirkungsquantum | $6.626 \times 10^{-34} Js$ |
| R | Gaskonstante | $8.314 \times 10 JK^{-1} mol^{-1}$ |
| $m_e$ | Elektronenruhemasse | $9.109 \times 10^{-31} kg$ |
| $M_{Cd}$ | Molmasse von Cadmium | 112g/mol |
| $M_{He}$ | " " Helium | 4g/mol |
| e | elektrische Elementarladung | $1.602 \times 10^{-19} C$ |
| $\varepsilon_o$ | Dielektrizitätskonstante | $8.85 \times 10^{-12} AsV^{-1} m^{-1}$ |
| $r_o$ | Radius der ersten Bohrschen Bahn | $5.29 \times 10^{-11} m$ |

Geräteliste

| | | | |
|---|---|---|---|
| G1 | Excimerlaser | EMG500 | Lambda Physik |
| G2 | Kalorimeter | Thermopile 142 | Laser Instrumentation |
| G3 | Farbstofflaser | FL2000 | Lambda Physik |
| G4 | Laserfarbstoff | BiBuQ | Lambda Physik |
| G5 | Spektrometer | 1500SP | Spex |
| G6 | FP-Etalon | FL72 | Lambda Physik |
| G7 | Farbstofflaser | Eigenbau | Zentralwerkstatt Physik/ Universität Düsseldorf |
| G8 | Laserfarbstoff | Coumarin 153 | Lambda Physik |
| G9 | Pyroelektrischer Detektor | J3-02 | Molektron |
| G10 | Cadmiumzelle | Eigenbau | Phys. Institut I/ Universität Düsseldorf |
| G11 | $MgF_2$-Scheiben | | Korth |
| G12 | Al-Oxidkeramik-wolle | Kaowol | Triton |
| G13 | Heizelement | Thermocoax | Philips |
| G14 | Thermostat | TP24 | Haake |
| G15 | Rohrfeder-manometer | FA160 | Wallace&Tiernan |
| G16 | Diffusionspumpe | 170L | Leybold-Heraeus |
| G17 | Spektrometer | 1704 | Spex |
| G18 | Turbomolekular-pumpe | | Leybold-Heraeus |
| G19 | Vakuummeter | Penningvac | Leybold-Heraeus |
| G20 | Photomultiplier | 541-G-08-18-039 | EMR |
| G21 | Gated-Integrator | LF300 | Lambda Physik |
| G22 | Multiplier | 9783QB | EMI |
| G23 | Mikroprozessor | Eigenbau | Phys. Institut I/ Universität Düsseldorf |
| G24 | Fernschreiber | Model 43 | Teletype |
| G25 | Plotter | Digiplot | Watanabe |
| G26 | Magnetbandgerät | DCD1 | 3M |
| G27 | Photodiode | BPW24 | Siemens |
| G28 | Farbglasfilter | GG 400 | Schott |
| G29 | Steuerkarte | DO59 | Berger, Lahr |
| G30 | Schrittmotor | RDM50/12 | Berger, Lahr |
| G31 | Dielektrische Spiegel | | Dr. J. Ebert, Universität Hannover |

| | | | |
|---|---|---|---|
| G32 | Arbeitsplatz-computer | 108 | Basis |
| G33 | Quarzglas | Suprasil I | Leybold, Schott |
| G34 | Platinwiderstand | Pt100 | Leybold, Wittman |
| G35 | Monitor | QDM-90BD | Sankyu |

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde am Physikalischen Institut I der Universität Düsseldorf durchgeführt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. W. Behmenburg, der mir das Thema stellte und mit beständigem Interesse sowie wertvollen Diskussionen den Fortgang der Arbeit wesentlich gefördert hat.

Ich danke der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung der erforderlichen Personal- und Sachmittel.

Herrn Dr. K. Hollenberg und Herrn Dipl.-Phys. A. Dallmann bin ich zu Dank verpflichtet für die Konzeption und den Aufbau des Mikroprozessorsystems, dessen Einsatz wesentliche Teile der Arbeit ermöglichte.

Der Feinmechanikwerkstatt des Physikalischen Instituts I unter der Leitung von Herrn Bölke danke ich für sorgfältige und präzise Herstellung wichtiger Teile der Apparatur insbesondere der Metalldampfzelle. Die Herstellung des Eigenbau-Lasers verdanke ich der Zentralwerkstatt Physik unter Leitung von Herrn Schiene und Herrn Viertel von der Glasbläserwerkstatt.

Den Mitgliedern des Phys. Instituts I, insbesondere Herrn Dipl.-Phys. Ibowski, danke ich für kollegiale Unterstützung. Herrn Dr. J. Heinrich danke ich für die Unterstützung beim Aufbau der Apparatur und für die Hilfe bei verschiedenen Messungen.

Herrn Prof. Dr. W. H. E. Schwarz, GHS Siegen, danke ich für die numerische Berechnung von Cadmiumoszillatorenstärken.

Weiterhin schulde ich Frau M. Schnitzer und Herrn A. Ermers Dank für die kritische Durchsicht des Manuskripts.

Lebenslauf

| | |
|---|---|
| 12.1.1953 | geboren in Mannheim als Sohn des Industriekaufmanns Alfred Schnitzer und seiner Ehefrau Emma, geb. Spies |
| 1960 - 1962 | Volksschule in Mhm-Lindenhof |
| 1962 - 1964 | Volksschule in Brühl-Rohrhof |
| 1964 | Aufnahme in das Hebel-Gymnasium in Schwetzingen |
| 1972 | Abitur |
| 1972 - 1974 | Wehrdienst |
| 1974 | Immatrikulation im Fach Physik an der Ruprecht-Karl-Universität in Heidelberg |
| 1976 | Vordiplom-Prüfung |
| 1978 - 1981 | Studentische Hilfskraft in Anfängerpraktika für Naturwissenschaftler |
| 1981 | Diplomprüfung |
| 1981 - 1984 | Promotionsstudium an der Universität Düsseldorf |
| 1981 - 1984 | Wissenschaftlicher Angestellter im Rahmen eines von der DFG geförderten Forschungsprojekts |

**FOTODRUCK J. MAINZ GmbH**
Neupforte 13, Nähe Markt, D-5100 Aachen
**Telefon: (0241) 27305 und (0241) 38606**